

**Das Dimensionsverhalten
von Selbstpolymerisaten in der Poly-
merisationsphase**

von
Bernhard Heinrich Güntzer
aus
Trier

Aus der Prothetischen Abteilung
(Vorstand: Prof. Dr. Dr. H. Paschke)
der Klinik und Poliklinik
für Zahn-, Mund- und Kieferkranke
(Direktor: Prof. Dr. Dr. G. Steinhardt)
der Universität Erlangen-Nürnberg

Das Dimensionsverhalten von Selbstpolymerisaten in der Poly- merisationsphase

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt
von
Bernhard Heinrich Güntzer
aus
Trier

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg.



Dekan: Prof. Dr. E. Wetterer

Referent: Priv.-Doz. Dr. L. Kobes

Korreferent: Prof. Dr. Dr. H. Paschke

Tag der mündlichen Prüfung: 22.7.1968

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	2
B. Hauptteil	3
a) Bisherige Ergebnisse der Untersuchungen anderer Autoren über das gestellte Thema.	3
b) Eigene Versuche:	8
1. Vorversuch: Die Pseudoexpansion.	8
2. Die erste Versuchsanordnung mit Registrierung auf einer Kachel	13
a. Versuch	15
b. Ergebnisse	19
c. Mögliche Fehlerquellen	29
d. Versuchsanordnung mit Belastung	31
3. Die zweite Versuchsanordnung mit Kapillare.	33
a. Versuch	33
b. Ergebnisse	40
c. Mögliche Fehlerquellen	48
d. Untersuchungen mit Quecksilber.	51
4. Die dritte Versuchsanordnung mit Auftriebsmessungen	54
a. Versuch	56
b. Ergebnisse	58
C. Zusammenfassung	69
D. Schrifttum	72

A. Einleitung und Problemstellung.

Bei dem speziellen Einsatz der Selbstpolymerisate in der experimentellen Gnathologie zur Fixierung einer neu dargestellten Kieferrelation, bei der Herstellung von Bißplatten, bei der Modellation von Kronendeckeln im Mund, sowie bei der Fixierung von Übertragungskappen nach WALLACE (Coping) sind uns bei der Kontrolle Differenzen aufgefallen, die auf eine Formveränderung schließen lassen.

Um dieses Problem zu klären, sollte untersucht werden, welches Dimensionsverhalten die gebräuchlichen selbsthärtenden Kunststoffe während der Polymerisation zeigen.

Folgende vier Materialien der Firma KULZER & Co. GmbH (638 Bad Homburg v.d.H.) kamen in Frage:

PALADUR KLAR

PALADUR ROSA

PALAVIT G, (ein für die Gußtechnik geeignetes Material.)

PALAFERM, (ein Verblendungs- und Füllungsmaterial, es wurden jedoch als Beispiel nur die Farben 105 und 309 ausgesucht.)

B. Hauptteil:

a) Bisherige Ergebnisse der Untersuchungen anderer Autoren über das gestellte Thema.

Das Problem des Dimensionsverhaltens der autopolymerisierenden Kunststoffe ist seit Existieren dieser Produkte Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen, besonders, weil die Volumenkonstanz neben der Toxizität und der Farbbeständigkeit in der konservierenden Zahnheilkunde ausschlaggebend ist für die Verwendbarkeit als Füllungsmaterial.

RICHTER (1) hat in seiner Arbeit über das Dimensionsverhalten von schnellhärtenden Kunststoffen eine ausführliche Übersicht über die vor ihm angestellten Untersuchungen, die das Thema betreffen, gegeben. Da bei dem hier vorliegenden Thema die Betonung auf dem Dimensionsverhalten während der Polymerisationsphase liegt und wir darunter die Zeit vom Anrühren bis etwa 10 - 12 Minuten danach verstehen, haben die Untersuchungen der von RICHTER angegebenen Autoren wenig Anhaltspunkte geben können, da diese Untersuchungen meistens sich auf schon erhärtete Kunststoffproben beziehen.

Es sollen jedoch die wichtigsten Dimensionsprüfungen noch einmal kurz aufgeführt werden:

SKINNER hat eine Messingform benutzt. Die durch die

Schrumpfung aufgetretenen kapillaren Spalten hat er mit dem Mikroskop ausgemessen.

SCHRÖDER, SANTORIK, SMITH und SCHOONOVER haben Dilatometermessungen angestellt.

LOCKOWANDT und STÜBEN haben erst ebenfalls das Dilatometer zu ihren Untersuchungen benutzt, dann jedoch diese Methode wegen zu großer Fehlerquellen verworfen und ihre Messungen mit Auftriebsmessungen fortgesetzt, die sie von der 10. Minuten nach dem Anrühren bis zur 72. Stunde beobachtet haben.

CASTAGNOLA, FISCHER und SPRETER von KREUDENSTEIN haben ihre Experimente mit Färbeversuchen unternommen. CASTAGNOLA hat extrahierte, mit Kunststoffüllungen versehene Zähne einer Farblösung ausgesetzt und nachher an Zahnschliffen die Randsichtigkeit geprüft. Zuletzt sei noch die Blasendruckmethode von KNAPPWOST zu nennen.

Verantwortlich für die Dimensionsänderungen während der Polymerisation wird ausschließlich der monomere Anteil gemacht. Nach WEIKART (2) vermindern sich bei der Polymerisation des Methakrylsäuremethylesters als Folge der Bildung von Makromolekülen die ursprünglich molekularen Distanzen zu atomaren. Dabei kommt es zu einer Volumenverminderung von rund 23 Vol.%. Da aber der polymere Anteil (Pulver) bereits voll auspolymerisiert vorliegt, kann nur das Monomer schrumpfen. Bei einem Mischungsverhältnis

von zwei Teilen Pulver zu einem Teil Flüssigkeit ist der monomere Anteil nur zu einem Drittel an der Polymerisation beteiligt. Diese Überlegung führte SPRETER von KREUDENSTEIN (3) zu dem theoretisch ermittelten Wert von 7,8 Vol.%, der von verschiedenen Autoren im Experiment bestätigt wurde: SCHRÖDER und SANTORIK (4), SCHOONOVER (5), LOCKOWANDT und STÜBEN (6). Die Ergebnisse schwanken zwischen 5-8 Vol.%. Mit theoretischen Überlegungen hat SPRETER von KREUDENSTEIN ebenfalls die Abhängigkeit der Schrumpfung vom Mischungsverhältnis gezeigt. Je größer der monomere Anteil einer angerührten Kunststoffmasse ist, desto größer müsse auch die Schrumpfung sein: HILLER (7), CASTAGNOLA und ARX (8), VOGEL (9), KAUFMANN (10) haben mit ihren Experimenten diese Theorie bewiesen. KAUFMANN modifiziert sein Ergebnis noch durch die Feststellung, daß neben der Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis auch das spezifische Gewicht des Endproduktes eine Rolle bei der Volumenkontraktion spielt: " Der Volumenschwund ist um so geringer, je spezifisch leichter das Endprodukt ist und je größer das Gewichtsverhältnis Polymer/Monomer ist."

FISCHER und ISENBARTH (11) nennen als weiteren Faktor die Polymerisationsdauer. Sie nehmen an, daß der Kunststoff bei länger dauernder Polymerisation eine größere Festigkeit erlangt, jedoch auch einer größeren Schrumpfung unterliegt. Da die Polymerisationsdauer außer durch Erhöhung

der umgebenden Raumtemperatur auch durch Mehrzugabe von Monomer wesentlich verlängert werden kann (HEINDL) (12), entspricht diese Annahme den vorher angeführten Auffassungen.

Demgegenüber steht die experimentell gewonnene Beobachtung von RICHTER, daß bei langer Polymerisationszeit und bei höherer Temperatur die Schrumpfung immer geringer wird.

Neben den bereits für die Schrumpfung verantwortlich zu machenden Faktoren erwähnen LOCKOWANDT und STÜBEN noch die Monomerverdampfung, die nach Meinung der Autoren beim Gebrauch des Kaltpolymerisates als Füllungsmaterial in der konservierenden Zahnheilkunde durch Abdecken der polymerisierenden Füllung mit einer Folie verhindert werden kann. Daher unterscheiden auch die Autoren zwischen relativen Schrumpfungswerten (Polymerisation an Luft mit der Möglichkeit der Monomerverdampfung) und absoluten Schrumpfungswerten (Polymerisation mit Verhinderung der Monomerverdampfung). Leider kommt bei der Verwendung der Kaltpolymerisate in der Prothetik außer der Polymerisation in einem geschlossenen Behälter unter Druck keine Möglichkeit zur Verhinderung der Monomerverdampfung in Betracht.

Alle bisher genannten Autoren berichten von einer Schrumpfung. REHAK (13) jedoch spricht von einer Expansion durch die bei der Polymerisation freiwerdende Reaktionswärme, die nach

Messungen von GEREND (sec. REHAK) 80-96° C betragen kann.

CASTAGNOLA (14) erwähnt in seinen Untersuchungen Angaben amerikanischer Autoren, die den Komplex der Polymerisation in drei Phasen einteilen:

1. Expansion in der ersten Minute nach dem Anrühren, verbunden mit einer Erhöhung der inneren Temperatur.
2. die eigentliche Schrumpfung durch Umwandlung des flüssigen in den festen Zustand.
3. die Wasseraufnahme.

b) Eigene Versuche:

1. Vorversuch: Die Pseudoexpansion.

Obwohl eigentlich die Schrumpfung der selbstpolymerisierenden Kunststoffe während der Polymerisationsphase eindeutig genug bewiesen ist, waren wir uns zu Beginn unserer Untersuchungen nicht im Klaren, ob es sich nicht doch um eine Expansion handeln könnte und zwar speziell in der Zeit von 3 Minuten bis etwa 10 Minuten nach dem Anrühren.

Es war nämlich bei der Modellation von Aufbißschienen im Mund folgendes aufgefallen:

Nachdem der Patient in die weiche Masse eingebißen, dann den Mund während der Erhärtungszeit geöffnet gehalten hatte, trat nach der Polymerisation eine Veränderung auf, die darauf schließen ließ, daß der Kunststoff in der Zwischenzeit expandiert war. Der Patient konnte nämlich seine beiden Kiefer nicht mehr in den gleichen Abstand bringen wie vor dem Hartwerden des Selbstpolymerisates. Nachdem wir nun mit unserer ersten Versuchsanordnung, die später noch besprochen werden soll, eindeutig eine Kontraktion der Masse während der Polymerisation feststellten, versuchten wir das Phänomen auf folgende Weise zu erklären:

Ein 5 mm starker und 25 mm breiter Messingblock wurde so auseinandergesägt, daß abstrahiert das Kauflächenrelief eines oberen und eines unteren Molaren entstand, die aufeinander

beißen (Abb. 1). Die "Kauflächen" wurden hochglanz poliert, damit die Haftintensität des Kunststoffes, die von SCHROEDER und SANTORIK (4) experimentell nachgewiesen wurde, nicht das Ergebnis der Untersuchung verfälschen könne. Ober- (OK) und Unterteil (UK) wurden mit einem Geschiebe (G) versehen, wobei das Unterteil mit dem Geschiebe verlötet wurde, während das Oberteil frei beweglich blieb (Abb. 2,5).

Auf eine Glasscheibe wurde das Messingmodell, dessen Oberteil mit der obersten Kante des Außengeschiebes bündig abschloß, gelegt (Abb. 6a). Darauf wurde der Raum zwischen festen Unter- und beweglichen Oberteil mit einem Selbstpolymerisat gefüllt.

Nach der Polymerisation war nicht etwa das Oberteil weiter in Richtung Unterteil bewegbar geworden, sondern das Gegenteil war eingetreten. Das Oberteil war weiter hinausgeschoben worden und konnte auch nicht in seine Ausgangsposition (bündiger Abschluß mit dem Außengeschiebe) bewegt werden (Abb. 6b). Nach dem ersten Anschein mußte es sich also um eine Expansion handeln, wie sie auch im Munde aufgefallen war.

Die Lösung ergibt sich aus folgender Überlegung:
Durch die Reliefstruktur der imitierten Höcker entstehen Neigungsflächen, die trotz einer Schrumpfung, die nach

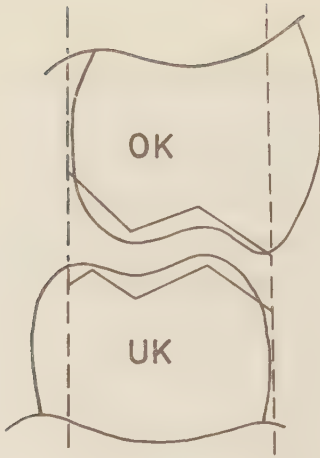


Abb. 1

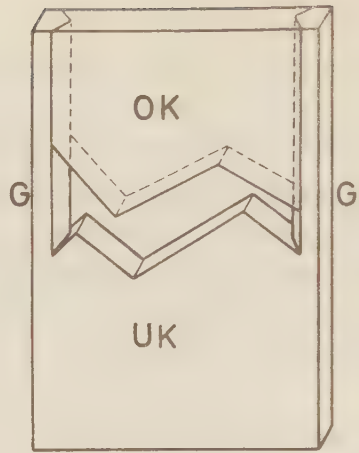


Abb. 2 Messingblock

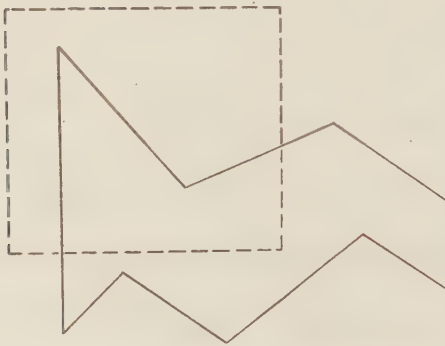


Abb. 3
Umriss des im Messing-
block entstandenen
Kunststoffkörpers.

Abb. 4
Ausschnitt aus
Abb. 3

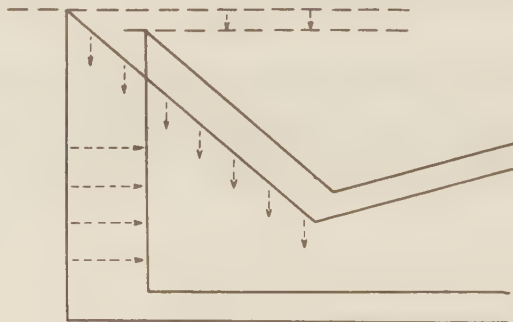




Abb. 5 Messingblock mit und ohne Kunststoff/Einzelteile.

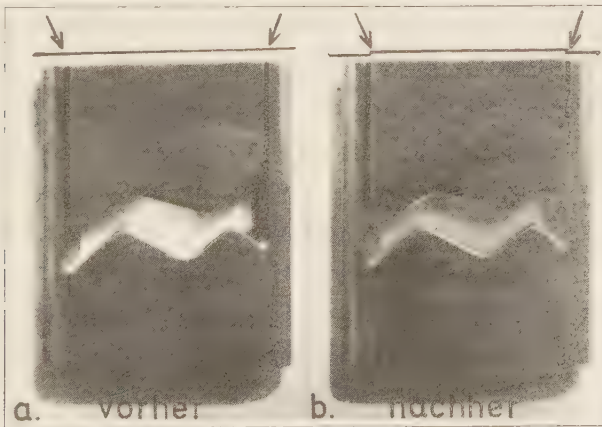


Abb. 6 Leerer Messingblock mit bündigem Abschluß (a.)
Gefüllter Messingblock nach Polymerisation;
bündiger Abschluß nicht mehr möglich. (b.)

LOCKOWANDT und STÜBEN (6) in alle drei Richtungen gleichstark prozentual erfolgt, eine Expansion vortäuschen. Der gesamte Körper (Abb. 3) ist geschrumpft, da aber die Schrumpfung von rechts nach links größer ist als von oben nach unten, ist es zu einer Parallelverschiebung der Neigungsflächen gekommen, die letztlich zu diesem Phänomen führte (Abb. 4).

Es handelt sich also um eine Pseudoexpansion. Sie beruht auf der Reliefstruktur des Kunststoffkörpers. Das liefert die Erklärung für die im Munde gemachte Beobachtung.

Die vermeintliche Expansion ist in den nun folgenden Versuchsanordnungen als Kontraktion nachweisbar.

2. Die erste Versuchsanordnung mit Registrierung auf einer Kachel.

Um zunächst festzustellen, ob es sich beim Übergang von weicher Konsistenz zu ausgehärtetem Kunststoff um eine Expansion handelt, wird ein einfaches Gerät angefertigt.

In einem Okkludator werden ein partielles Ober- und das dazu gehörige Unterkiefermodell einartikuliert. Im Oberkiefer befindet sich ein präparierter Kronenstumpf, an den ein Ring angepaßt wird. Auf dem Okkludator wird ein Bleistift so befestigt, daß er, wenn sich die Höheneinstellung verändern sollte, auf einer beruhten Kachel eine Zeichnung hinterläßt. Der Kronendeckel wird aus PALAVIT G modelliert und der Okkludator geschlossen.

Der Versuch brachte kein Ergebnis, weil für eine so kleine Menge Kunststoff die Versuchsanordnung viel zu ungenau war.

Das Gerät wird in folgendes umgebaut: (Abb. 7,8)

Ein Messingbehälter (MB) mit einem Innendurchmesser von 14 mm und einer Höhe von 20 mm ist an dem Unterteil eines Okkludators befestigt. An dem Oberteil wird ein Stempel von 4 cm

Länge und einem Durchmesser von 12 mm so angebracht, daß er im Messingbehälter frei nach oben und unten bewegt werden kann. Jetzt können 12 cm^3 Kunststoff untersucht werden.

Um bei der Registrierung einen gut ablesbaren Ausschlag zu bekommen, muß der Bleistift durch einen langen Arm (A)

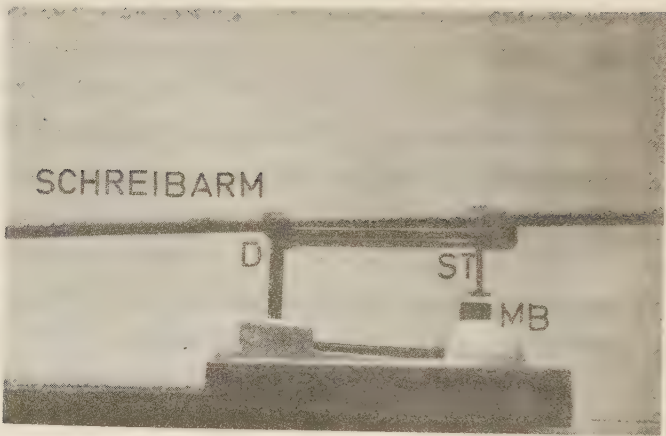


Abb. 7 Okkludator mit Messingbehälter, Stempel und Schreibarm.

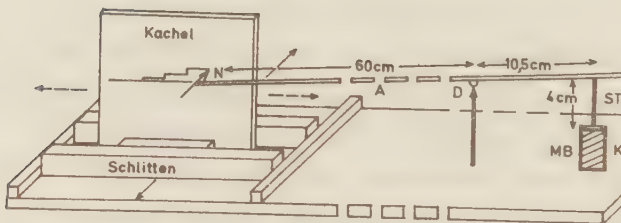


Abb. 8 Die erste Versuchsanordnung.

ersetzt werden. Dieser schreibt mit einer Nadel, die rechtwinklig zu ihm an seinem Ende angebracht ist. Sie beschreibt nach rückwärts in einem Abstand von 60 cm hinter dem Drehpunkt (D) eine berußte Kachel.

Um nicht nur einen Ausschlag erkennen zu können, sondern um festzustellen, wann die größten Veränderungen während der Polymerisation vonstatten gehen, wird folgende Lösung gefunden:

Die Kachel steht in einem Gipssockel, der in einem Holzschlitten gut nach rechts und links geschoben werden kann. An dem Schlitten befindet sich eine Zentimeter-Markierung. Akkludator und Schlitten werden auf einer Bodenplatte, die mit Schraubzwingen am Tisch montiert ist, so befestigt, daß ersterer nicht bewegt werden kann. Bei letzterem besteht zwar nicht die Möglichkeit der Bewegung zur Seite, jedoch nach vorne und hinten. So kann der Druck der Nadel auf der Kachel eingestellt werden. Sie registriert dann fast reibungslos.

a. Versuch:

Untersucht werden die in der Einleitung genannten vier Kunststoffe bei folgenden Mischungsverhältnissen:

PALADUR KLAR von 1 : 1,809 - 1 : 2,630, PALADUR ROSA, PALAVIT G und PALAFERM 105/309 von 1 : 1,860 - 1 : 2,250.

(Chargennummern: PALADUR KLAR UND PALADUR ROSA aus dem

laufenden Verbrauch der Klinik, Chargennummer nicht mehr feststellbar, PALAVIT G Flüssigk. 121 / Pulv. 5610, PALAFERM 128 / 247 / 260)

Sie liegen also im Bereich der von der Firma KULZER in ihrer Verarbeitungsanleitung für PALADUR (15) angegebenen Konsistenzverhältnissen:

1. flüssig: Mischungsverhältnis von Flüssigkeit/Pulver
= 3 : 5 (1 : 1,666)
2. fest : Mischungsverhältnis von Flüssigkeit/Pulver
= 2 : 5 (1 : 2,500)

Für PALAVIT G gibt die Firma in ihrer Anleitung (16) kein Mischungsverhältnis an. Das ist auch verständlich, weil für dieses Material die verschiedensten Verarbeitungsformen in Frage kommen: von der Pinselmethode bis zur Verarbeitung in knetbarem Zustand.

PALAFERM wird dicker angerührt als in der Verarbeitungsanleitung (17) angegeben. Das Werk empfiehlt nämlich Mischungsverhältnisse von 3 : 5 (1 : 1,666) und 4 : 5 (1 : 1,250), die aber nur den Zweck haben sollen, das Material möglichst lange verarbeitungsfähig zu erhalten. Um die verschiedenen Kunststoffe vergleichen zu können, ist es jedoch wesentlich, sie unter gleichen Bedingungen zu untersuchen.

Ausgewogen werden Pulver und Flüssigkeit (Mischungsverhältnis = Gewichtsverhältnis) mit einer elektrischen Analysenwaage der Marke MONOPAN (Firma August Sauter KG, Ebingen, Abb. 27), die eine Messung bis zu 0,1 mg erlaubt.

Die Einstreuzeit von Polymeren ins Monomere, die Anteigzeit (nach Werksangabe für PALADUR, PALAVIT G 20 sec, für PALAFERM 30 sec) sowie die Raumtemperatur werden konstant gehalten.

Vorbereitungen für den Versuch:

1. Einfüllen des angerührten Kunststoffes in den Messingbehälter, so hoch, daß der Stempel gerade noch Platz hat. So bleibt die zu untersuchende Kunststoffmenge bei allen Versuchen ungefähr gleich groß.
2. Aufsetzen des Stempels ohne Druck. Das ist möglich, weil der Armteil mit der Nadel hinter dem Drehpunkt und der mit dem Stempel vor dem Drehpunkt im Gleichgewicht sind.
3. Heranfahren des Schlittens mit der frisch berußten Kachel, so daß sie von der Nadel nur leicht berührt wird.
4. Schreiben einer 0-Linie (= Ausgangslinie)
5. Beginn der Zeitmessung mit einer Stoppuhr (1/10 sec Einteilung).
6. Gleichzeitige Registrierung der Temperatur in einem etwa gleich großen zweiten Messingbehälter mit einem Quecksilberthermometer.

In Abständen von 30 / 60 sec (in der Zeit von 3 Minuten nach dem Anrühren bis 7 Minuten danach alle 30 sec) wird die Kachel um einen Zentimeter nach links verschoben. Die Beendigung des Versuches erfolgt nach 10 Minuten durch Schreiben einer Endlinie (Abb. 9, 10). Zeit und Temperatur

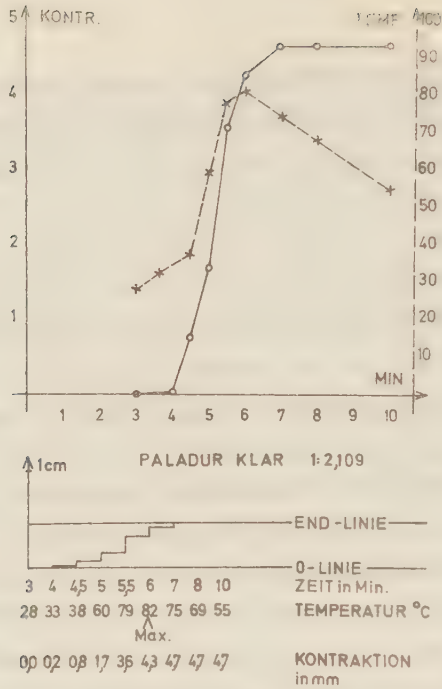


Abb. 9 Überblick über den Zusammenhang von Zeit, Temperatur und Dimensionsänderungen.



Abb. 10 Fotografie einer Registrierung auf der Kachel, die in Abb. 9 ausgewertet wurde. (PALADUR KLAR, 1 : 2,109, Kontr. 4,7 mm, Maßstab Fotografie/Original 1 : 1,17).

werden in einem Versuchsprotokoll festgehalten. Jede abgeschlossene Registrierung auf der Kachel wird fotografisch dokumentiert (Abb. 10).

b. Ergebnisse:

Da das Endergebnis jedes Versuches auf der Kachel mit einer Schublehre so genau wie möglich ausgemessen wurde, konnten an Hand der Fotografie auch Zwischenwerte ermittelt werden. Sie mußten nur nach dem Maßstab von Fotografie und Original umgerechnet werden. Somit ermöglichten Fotografie und Versuchsprotokoll einen Überblick über den Zusammenhang von Zeit, Temperatur und Dimensionsänderungen zu geben (Abb. 9).

Die Versuche ergaben abgesehen von drei Ausnahmen, eine Kontraktion, die mit steigendem Anteil des Polymeren immer geringer wird (Abb. 11, 12, 13, 14, 15; Tabelle 1). Die drei negativen Werte (PALADUR ROSA 1 : 2,068 = - 0,1, 1 : 2,250 = - 0,1 und PALAVIT G 1 : 2,250 = - 0,1) bedeuten eine Expansion (Abb. 12, 13; Tabelle 1).

Die hier beschriebenen Versuche sollten nur als Voruntersuchungen dienen, um zu beweisen, daß die Selbstpolymerisate während der Polymerisationsphase im Endergebnis schrumpfen und nicht expandieren. Deshalb konnte auf eine rechnerische Auswertung aller gemessenen Werte verzichtet werden.

Als Beispiel wurden nur der größte und der kleinste Kontraktionswert von PALADUR KLAR auf das Volumen umgerechnet : 6,5 / 1,9 mm auf der Kachel. Das heißt, daß sich der Stempel im Kunststoffbehälter maximal um 1,136 mm, minimal um 0,333 mm gesenkt hat. Dieses Einsinken kann nur durch eine Kontraktion des Kunststoffes eingetreten sein und nicht etwa durch ein Eintauchen des Stempels in den Kunststoff ohne Schrumpfung. 3 - 4 Minuten nach dem Anrühren konnten nämlich immer konstante Werte erzielt werden, obwohl gerade in dieser Zeit die Gefahr des Eintauchens in den noch weichen Kunststoff am größten gewesen wäre.

Umgerechnet auf das Volumen des Kunststoffes vor und nach der Polymerisation ergaben sich für PALADUR KLAR Volumenverringerungen von 1,1 - 11,1 Vol%. An Hand der Abbildung 15 ist zu erkennen, daß die Werte von PALADUR ROSA und PALAVIT G zum größten Teil im Bereich von 0 - 2 Vol.% liegen.

PALAFERM sollte bei dieser Versuchsanordnung noch nicht in dem Ausmaß untersucht werden, wie die anderen Kunststoffe. Es wurden deshalb von zwei verschiedenen Farben (105 / 309) je drei Versuche gemacht, deren Ergebnisse in dem Bereich der gemessenen Werte von PALADUR ROSA liegen (Abb. 12, 14; Tabelle 1).

Auffallend war bei allen Versuchen, daß mit Erreichen

des Temperaturmaximums auch die Schrumpfung im Wesentlichen abgeschlossen war (Abb. 9).

Die von CASTAGNOLA erwähnte Expansion der "ersten Minute" (siehe oben S. 7) konnte mehrfach, und zwar bis zu 6 Minuten nach dem Anrühren festgestellt werden. Nach der Expansion trat, wenn auch vereinzelt nur geringfügig, eine Kontraktion ein; ausgenommen die bereits erwähnten Ausnahmen. Es handelte sich um die dicker angerührten Kunststoffe der Versuchsreihe mit PALADUR ROSA und PALAVIT G.

Um einen Aufschluß über den Zusammenhang von Temperaturmaximum, Zeitpunkt, wann der größte Wert erreicht wird, und von Kontraktionsgröße zu erhalten, wurden (Abb. 16) Temperaturmaximum und Zeitpunkt des Maximums in Abhängigkeit von der Kontraktion in ein Diagramm eingetragen.

Es läßt sich daraus erkennen:

Temperaturmaximum und Zeitpunkt des Maximums sind indirekt proportional; je kleiner das Temperaturmaximum und je später es erreicht wird, umso geringer ist die Kontraktion.

Mischungs- verhält- nisse	Kontraktion in mm auf der Kachel von:				
	PALADUR KLAR	PALADUR ROSA	PALAVIT G	PALAFERM 105	PALAFERM 309
1 : 1,809	6,5				
1 : 1,860	4,2/4,2 4,2/4,0	4,0/ 4,0	5,1		
1 : 1,861	5,2	2,0			
1 : 1,890	5,5	2,8			
1 : 1,965	1,95				
1 : 1,966	4,2	0,2/0,3 0,2-0,3	2,9	0,0	1,1
1 : 1,990	5,6				
1 : 2,0025	5,8				
1 : 2,003	2,9/2,9 2,9/2,8	0,2-0,3	1,5		
1 : 2,0056	4,8	0,3 - 0,4			
1 : 2,006	6,2		2,4		
1 : 2,034	3,2/4,7	0,0	0,6		
1 : 2,068	4,0/4,6	-0,1	0,0		
1 : 2,071	4,9				
1 : 2,095	3,4/3,0	0,6-0,7	0,3-0,4		
1 : 2,102	4,7				
1 : 2,109	4,7	0,0	0,6	0,1	0,2-0,3
1 : 2,115	2,15				
1 : 2,123	2,1				
1 : 2,153	2,0	0,1	0,0		
1 : 2,187	1,9				
1 : 2,210	2,4				
1 : 2,250	2,8	-0,1	-0,1	0,2	0,1
1 : 2,630	1,9				

Tabelle 1

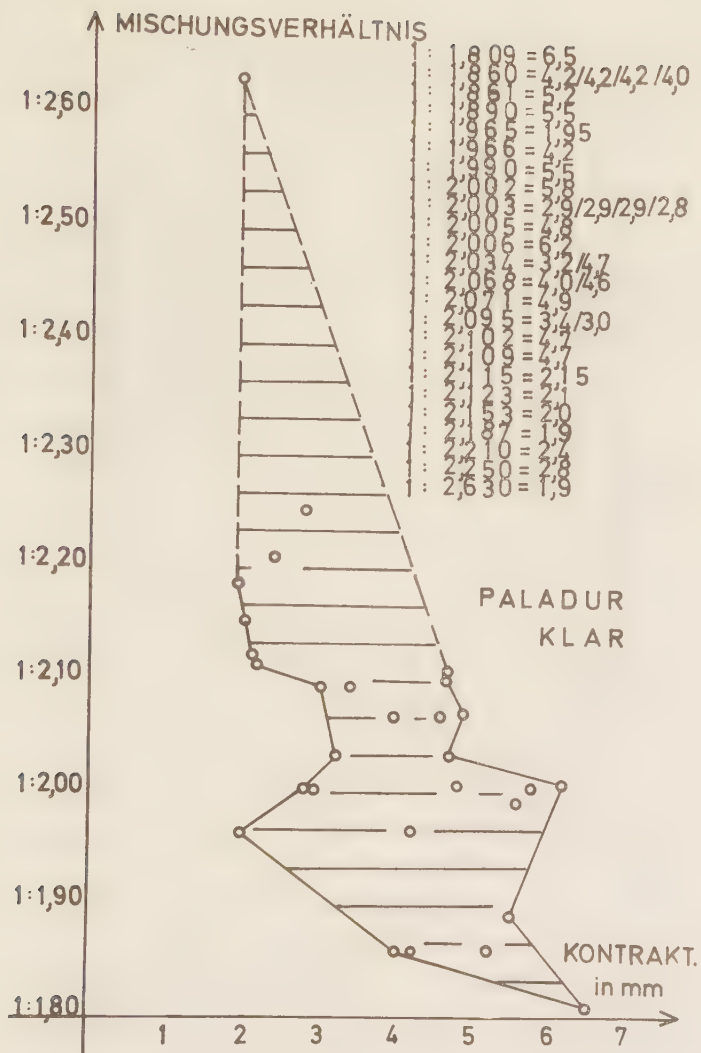


Abb. 11 Die Kontraktion in mm auf der Kachel in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis bei PALADUR KLAR.

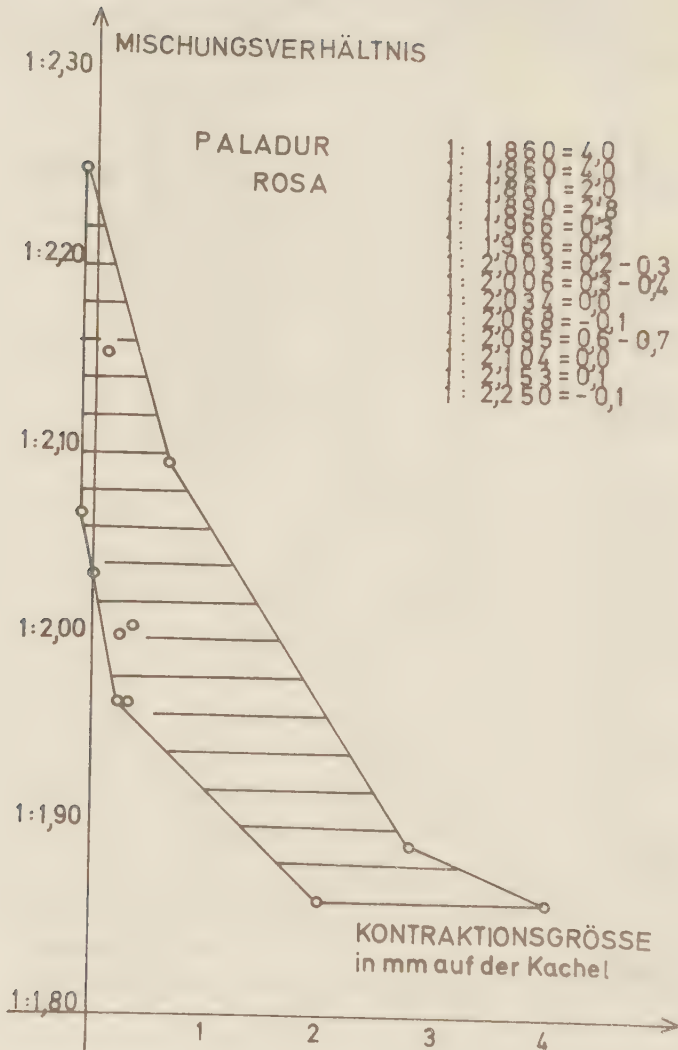


Abb. 12 Die Kontraktion in mm auf der Kachel in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis bei PALADUR ROSA.

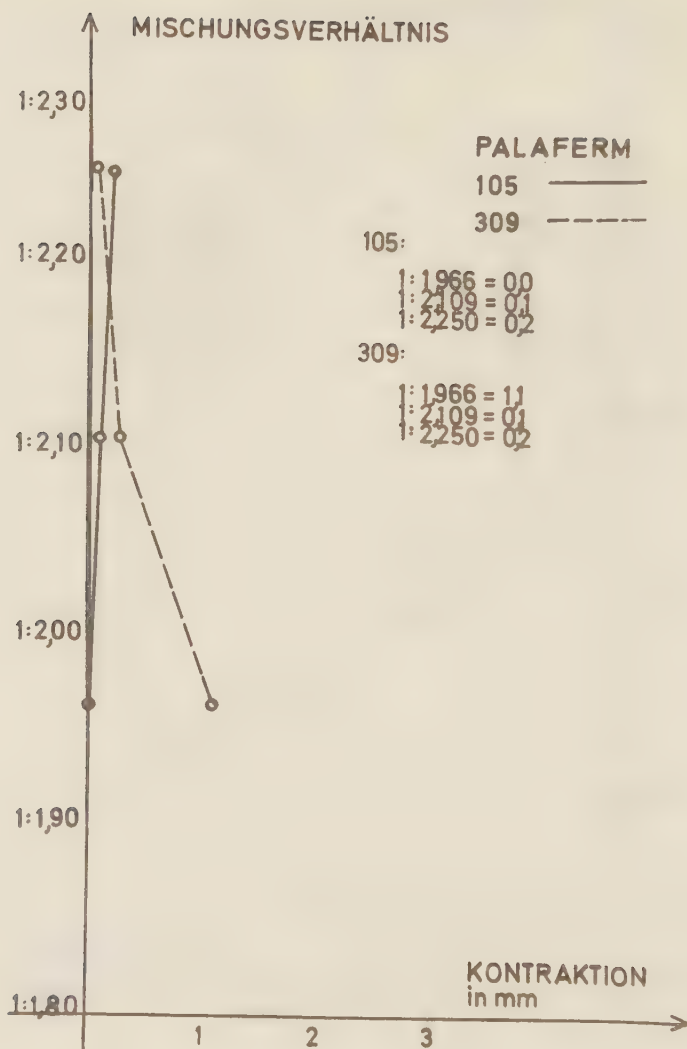


Abb. 14 Die Kontraktion in mm auf der Kachel in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis bei PALAFERM 105/309.

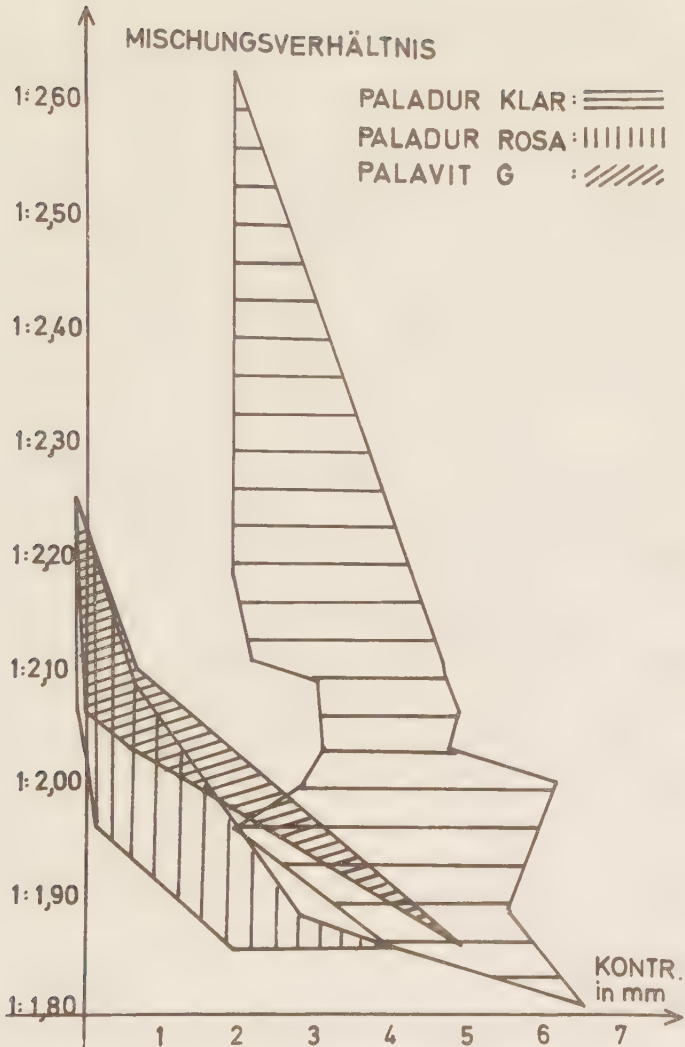


Abb. 15 Die Kontraktion in mm auf der Kachel in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis bei PALADUR KLAR/ROSA und PALAVIT G.

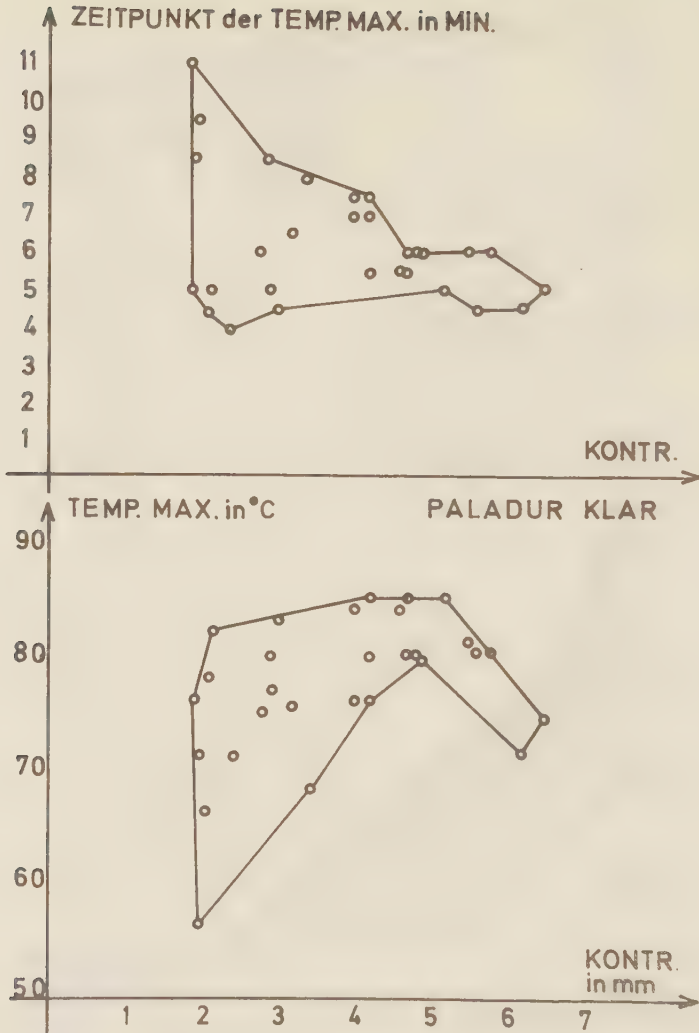


Abb. 16 Temperaturmaximum und Zeitpunkt des Maximums in Abhängigkeit von der Kontraktion.

C. Mögliche Fehlerquellen

Da bei gleichem Mischungsverhältnis einzelne Werte sehr stark streuten, muß angenommen werden, daß bei dieser Versuchsanordnung Fehlerquellen das Ergebnis verfälschen konnten:

1. Die Reibung der Nadel auf der Kachel.
2. Die Reibung im Drehpunkt.
3. Die Bildung einer Luftblase unter dem Stempel;
diese Versuche wurden nicht ausgewertet.
4. Die Elastizität des Schreibarmes.
5. Kleine Unterschiede in der Menge des Kunststoffes in dem Messingbehälter. Da die Prüfkörper aus dem Behälter herausgebrannt werden mussten, war ein nachträgliches Wiegen und Umrechnen auf ein Gramm nicht möglich.

Gegen eine allzu große Unzulänglichkeit spricht jedoch, daß Werte, die aus dem Rahmen fallen, reproduzierbar sind und zwar mehrmals:

PALADUR KLAR

Mischungsverhältnis	1 : 1,990	Kontraktion	5,6	mm
	1 : 2,0025		5,8	
	1 : 2,003		2,9/2,9/2,9/2,8	
	1 : 2,0056		4,8	

Nachdem die Mischungsverhältnisse von 1 : 2,0025 bis 1 : 2,0056 sich nur um 0,0031 gr. Polymer unterscheiden,

erscheint der Wert 2,9 mm als grober Streuwert. Er konnte in späteren Kontrollversuchen dreimal bestätigt werden.

d. Die erste Versuchsanordnung mit Belastung.

Um das Dimensionsverhalten von Selbstpolymerisaten auch unter Druck zu prüfen, wurde in der Nähe des Stempels ein 500 gr. schweres Gewicht befestigt. Damit sollte der Kaudruck des Patienten imitiert werden. Es wurde PALADUR KLAR in Mischungsverhältnissen von 1 : 1,86 - 1 : 2,88 geprüft. Zwangsläufig mußte der Kunststoff dicker angerührt werden, weil die Gefahr des Einsinkens des Stempels auf Grund des Gewichtes in den Kunststoff zu groß war. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist aus Tabelle 2 und der Abbildung 17 zu entnehmen. Es wurden größere Schrumpfungswerte gemessen als ohne Belastung, jedoch war nicht zu ersehen, ob der Kunststoff wirklich stärker geschrumpft war, oder ob der Stempel in den Kunststoff eingesunken war. Den Kunststoff aber erst zu belasten, nachdem er schon anfang zu erhärten (d.h.: ungefähr zu dem Zeitpunkt, wenn das Temperaturmaximum erreicht ist), um ein Einsinken des Stempels mit Sicherheit auszuschließen, erschien wenig aufschlußreich. Deshalb wurden die Untersuchungen abgebrochen.

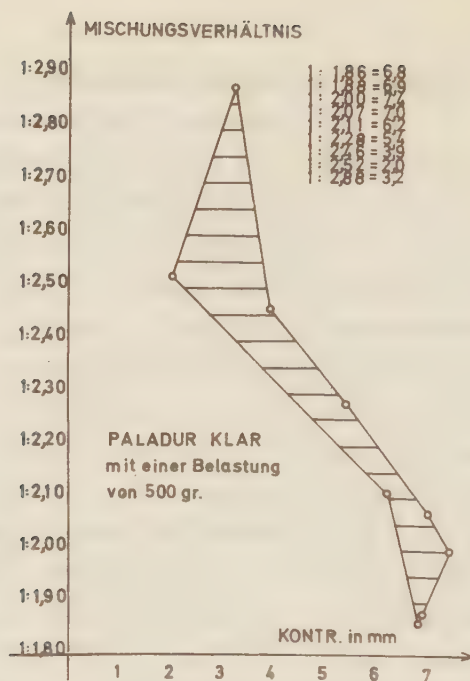


Abb. 17 PALADUR KLAR mit einer Belastung von 500 gr.

Mischungs- verhältnisse	Kontraktion in mm auf der Kachel bei einer Belastung von 500 gr. von PALADUR KLAR
1 : 1,86	6,8
1 : 1,88	6,9
1 : 2,00	7,4
1 : 2,07	7,0
1 : 2,11	6,2
1 : 2,28	5,4
1 : 2,46	3,9
1 : 2,52	2,0
1 : 2,88	3,2

Tabelle 2

3. Die zweite Versuchsanordnung mit Kapillare.

Um die Dimensionsänderungen während der Polymerisation genauer untersuchen zu können, wurde eine andere Versuchsanordnung gewählt (Abb. 18a / 19).

Ein 7 cm hohes Zentrifugenglas (ZG) mit einem Innendurchmesser von 3,4 cm ist mit einem großen Gummistopfen verschließbar, in dem sich drei Bohrungen befinden: für ein Thermometer (TH), für ein rechtwinkliges Glasrohr mit Hahn (WH), und für eine Kapillare. An der Kapillare wird ein Schlauch befestigt, der in einem Trichter endet. Das Thermometer ragt soweit in das Zentrifugenglas hinein, daß es in den zu untersuchenden Kunststoff 5 mm tief hineintaucht. Das rechtwinklige Glasrohr mit Hahn dient als Überlaufrohr, um in der Kapillare einen gewünschten Ausgangswert einstellen zu können. Die Kapillare ist 30 cm lang und hat einen Innendurchmesser von 1,5 mm. Sie weist eine 20 cm lange Millimetergraduierung auf.

a. Versuch

Es wurden wiederum vier Kunststoffe der Firma KULZER untersucht:

PALADUR KLAR: Chargennummern: Flüss. 873 Pulv. 2595		
PALADUR ROSA	873	2568/2670
PALAVIT G	128	5610
PALAFERM 309	135	289

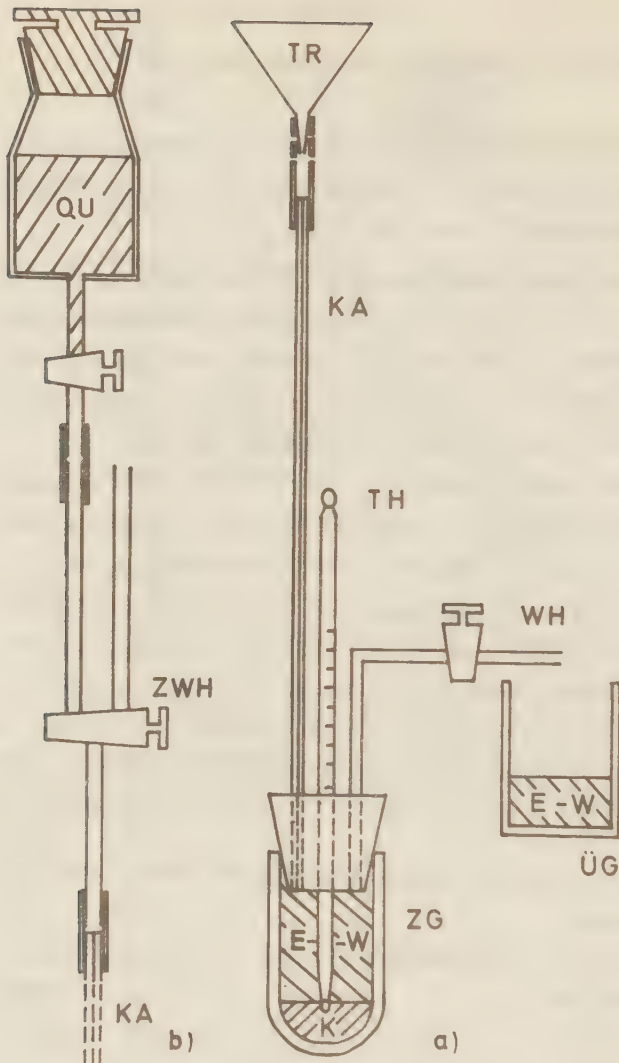


Abb. 18 a) Die zweite Versuchsanordnung mit Kapillare.
 b) Die zweite Versuchsanordnung, umgebaut für die Untersuchung mit Quecksilber.

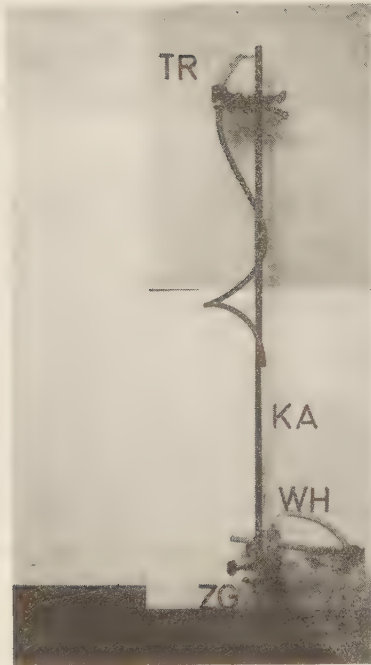


Abb. 19 Die zweite Versuchsanordnung mit Kapillare.

TR = Trichter

KA = Kapillare

WH = Glasrohr mit Hahn

ZG = Zentrifugenglas

ÜG = Überlaufgefäß

Bei diesem Versuch wurden die Untersuchungen von PALAFERM auf die Farbe 309 beschränkt, dafür aber im fast gleich großen Umfang wie mit den anderen Fabrikaten durchgeführt. Es wurden die gleichen Mischungsverhältnisse bei den Probemassen unter den gleichen Bedingungen ausgewogen und angerührt, wie bei der ersten Versuchsanordnung beschrieben.

Bis zum eigentlichen Versuchsbeginn sind folgende Manipulationen notwendig:

1. Einfüllen des angerührten Kunststoffes (K) in das Zentrifugenglas, und zwar so hoch, daß die Bodenwölbung gerade ausgefüllt ist. Somit ist es möglich, den Kunststoff nach vollendeter Polymerisation aus dem Glas zu entfernen.
2. Schließen des Zentrifugenglases mit dem Gummistopfen. Dabei muß das Thermometer, das vorher dünn mit Vaseline isoliert worden ist, 5 mm in den Kunststoff hineinragen.
3. Öffnen des Hahnes (WH).
4. Füllen des Zentrifugenglases über Trichter, Schlauch und Kapillare mit einem mit Eosin rot gefärbten Wasser. Die überschüssige Menge der Flüssigkeit kann in ein Überlaufgefäß (ÜG) abfließen.
5. Schließen des Hahnes. (WH) Dadurch ergibt sich ein Anfangswert im oberen Teil der Kapillare.
6. Beginn der Zeitmessung mit einer Stoppuhr (1/10 sec).

7. Dokumentation (Versuchsprotokoll). Wenn sich große Veränderungen in der Kapillare bemerkbar machen, wird alle 30 sec, sonst alle 60 sec die Temperatur und die Höhe der Wassersäule abgelesen und eingetragen.

Der Versuch wird abgebrochen, wenn nach Erreichen des Maximums die Temperatur wieder auf 32° C abgesunken ist. Das ist bei PALADUR KLAR/ROSA und PALAVIT G nach 12 Minuten; bei PALAFERM jedoch zwischen 12 - 18 Minuten der Fall. Die Differenz zwischen Anfangswert und abgelesenem Wert nach Beendigung des Versuches ergibt die Volumenänderung. Sofort nach Versuchsende werden die Kunststoffkörper gewogen. Unabhängig von der Größe der Versuchskörper, deren Gewicht 6 - 8 gr. beträgt, kann die Schrumpfung auf 1 Gramm Masse bezogen werden (Tabelle 3).

Das Schrumpfvolumen eines Gramm Kunststoff von verschiedenen Mischungsverhältnissen wurde folgendermaßen berechnet:

$$V_S = \pi r^2 h \quad (r = 0,075 \text{ cm } h = \text{gemessener Kontraktionswert auf der Kapillare})$$

Bei einem mittleren spezifischen Gewicht von 1,15 (das durch die dritte, noch zu beschreibende Versuchsanordnung ermittelt werden konnte) hat ein Gramm Kunststoff nach der Polymerisation ein Volumen von 0,88 cm³. Das Ausgangsvolumen war also 0,88 cm³ + gemessene Volumenreduzierung. Die Volumenprocente ergeben sich aus der Formel:

$$\frac{0,88 + V_S}{V_S} = \frac{100}{X}$$

Mischungsverhältnisse	Gemessener Kontrwert auf der Kapill. pro 1 gr. in cm	Kontraktwert pro 1 gr in cm ³	Volumenprozent	Art des Kunstst.
1 : 1,809	3,05	0,054	5,8	PALADUR KLAR
1 : 1,860	2,83	0,050	5,4	
1 : 1,890	3,19	0,056	6,1	
1 : 1,966	2,83	0,050	5,4	
1 : 2,003	2,67	0,047	5,1	
1 : 2,034	2,66	0,047	5,1	
1 : 2,068	2,92	0,051	5,6	
1 : 2,095	3,52	0,062	6,6	
1 : 2,123	2,67	0,047	5,1	
1 : 2,187	2,55	0,045	4,9	
1 : 2,250	2,16	0,038	4,1	
1 : 2,630	1,02	0,018	2,0	
1 : 1,809	3,18	0,056	6,1	PALADUR ROSA
1 : 1,860	3,28	0,058	6,2	
1 : 1,890	3,31	0,058	6,2	
1 : 1,966	2,94	0,052	5,6	
1 : 2,003	3,38	0,059	6,3	
1 : 2,034	3,02	0,053	5,7	
1 : 2,068	1,93	0,034	3,7	
1 : 2,095	1,98	0,035	3,8	
1 : 2,123	1,34	0,025	2,9	
1 : 2,187	2,19	0,039	4,1	
1 : 2,250	1,97	0,035	3,8	
1 : 2,630	0,88	0,015	1,7	

Tabelle 3 a

Mischungs- verhält- nisse	Gemessener Kontr- wert auf der Kapil- pro 1 gr. in cm	Kontrakt- wert pro 1 gr in cm ³	Volumen- prozent	Art des Kunstst.
1 : 1,809	3,70	0,065	6,9	PALAVIT G
1 : 1,966	3,30	0,058	6,2	
1 : 2,003	2,70	0,048	5,2	
1 : 2,034	2,39	0,042	4,5	
1 : 2,068	1,90	0,033	3,6	
1 : 2,095	1,22	0,021	2,3	
1 : 2,123	1,24	0,022	2,4	
1 : 2,187	0,67	0,012	1,5	
1 : 2,250	0,58	0,010	1,1	
1 : 1,809	3,30	0,058	6,2	PALAFERM 309
1 : 1,966	3,25	0,057	6,1	
1 : 2,003	2,92	0,051	5,5	
1 : 2,034	3,03	0,053	5,7	
1 : 2,068	2,94	0,052	5,6	
1 : 2,095	2,81	0,050	5,4	
1 : 2,123	2,59	0,046	5,0	
1 : 2,187	2,00	0,036	3,8	
1 : 2,250	1,50	0,028	3,1	

Tabelle 3 b

b. Ergebnisse:

Alle Versuche ergaben eine Schrumpfung. Bei den Mischungsverhältnissen 1 : 809 - 1 : 2,250 wurden folgende Maximal - Minimalwerte errechnet:

PALADUR KLAR 6,6 - 4,1 Vol.% (1 : 2,630 = 2,0 Vol.%)

PALADUR ROSA 6,3 - 3,8 Vol.% (1 : 2,630 = 1,7 Vol.%)

PALAVIT G 6,9 - 1,9 Vol.%

PALAFERM 309 6,2 - 3,1 Vol.%

Aus Tabelle 3 a/b, wie auch aus den Abbildungen 20, 21, 22, 23 und 24 ist festzustellen, daß bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 2 die gemessenen Werte im gleichen Bereich liegen. Ebenso ist die Abhängigkeit der Kontraktion vom Verhältnis Monomer/Polymer zu erkennen.

Die Temperaturmaxima waren bei dieser Versuchsserie nicht so hoch, da die Versuchskörper von der auf ihnen stehenden Flüssigkeit gekühlt werden konnten.

Ein einzelner Versuch (PALADUR ROSA, 1 : 2,187) wurde in einer Serie von 20 Fotografien dokumentiert, auf denen jeweils der Stand der Flüssigkeit in der Kapillare und der Zeitpunkt auf einer Stoppuhr zu erkennen war (Abb. 25).

Die schon mehrfach beschriebene Expansion zu Beginn einer jeden Polymerisation trat bei allen vier Kunststoffen bei einzelnen Mischungsverhältnissen auf:

Art des Kunstst.	Mischungsverhältnisse	Wert v. Beginn der Exp.	Ausgangswert	Exp. Wert	Endwert	Expansion in mm
		cm Wassers. in der Kapill.				
PALADUR KLAR	1 : 2,630	19,8	19,8	22,0	10,0	22
PALADUR ROSA	1 : 2,068	18,9	19,0	19,1	7,4	2
	1 : 2,095	19,3	19,5	19,5	5,8	2
	1 : 2,123	19,0	19,0	20,5	9,5	15
	1 : 2,250	19,5	19,8	19,8	4,7	3
	1 : 2,630	19,9	19,9	24,0	12,2	41
PALAVIT G	1 : 2,095	19,2	19,2	20,4	10,5	12
	1 : 2,123	18,9	18,9	21,0	8,8	21
	1 : 2,187	19,5	19,5	24,5	14,5	50
	1 : 2,250	18,6	18,6	24,5	13,8	59
PALAFERM 309	1 : 2,250	19,4	19,7	19,6	5,6	2

Tabelle 4

Die Expansionen wurden bis zu 6 Minuten nach dem Anrühren noch gemessen. Danach gingen die Dimensionsänderungen immer in eine Kontraktion über.

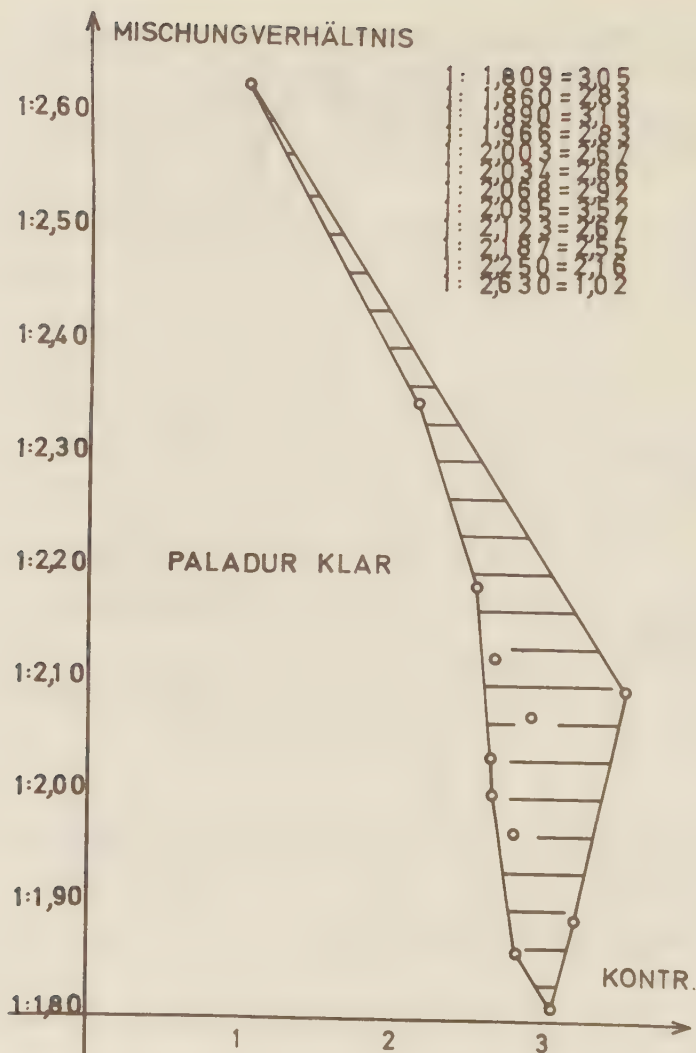


Abb. 20 Gemessener Kontraktionswert auf der Kapillare pro 1 gr.
in cm in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei
PALADUR KLAR.

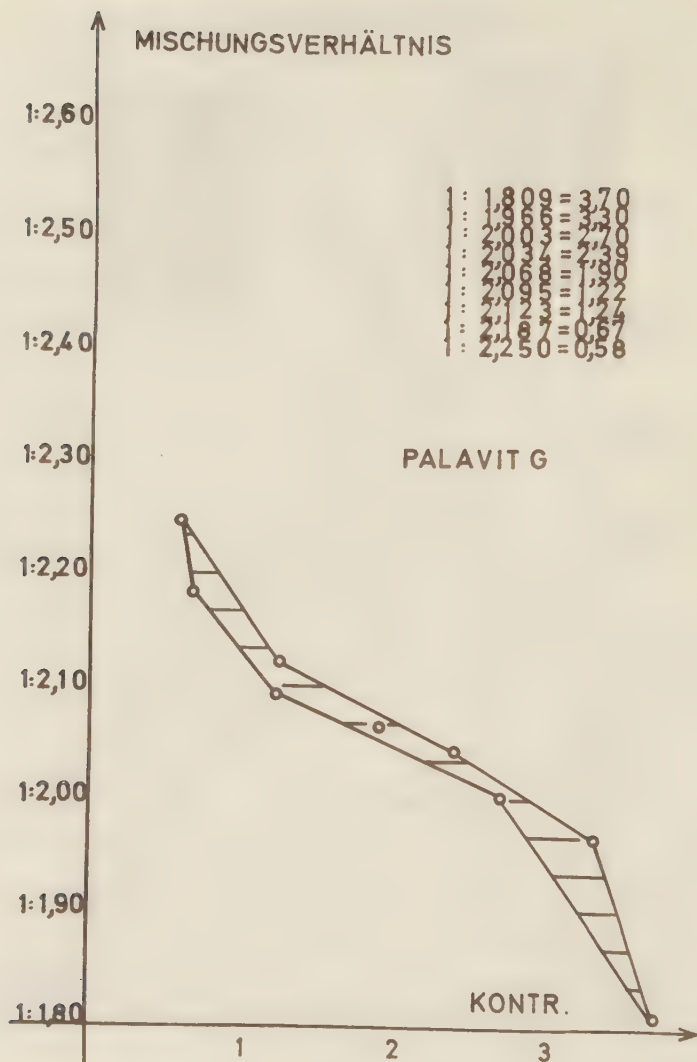


Abb. 22 Gemessener Kontraktionswert auf der Kapillare pro 1 gr. in cm in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei PALAVIT G.

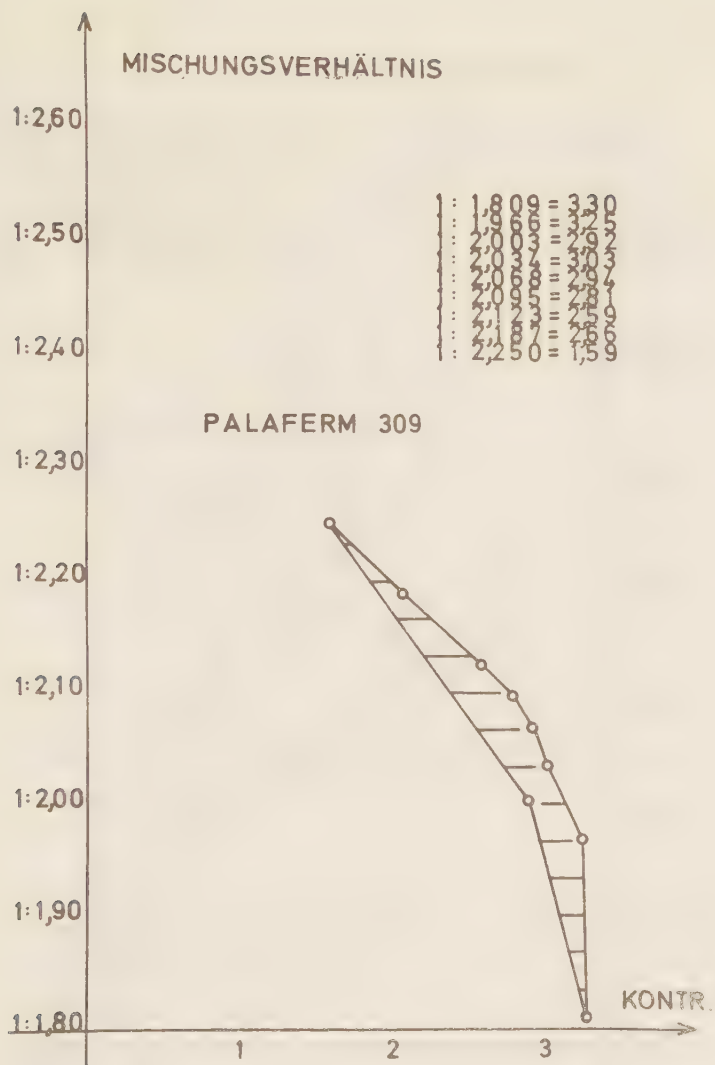


Abb. 23 Gemessener Kontraktionswert auf der Kapillare pro 1 gr.
in cm in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei
PALAFERM 309.

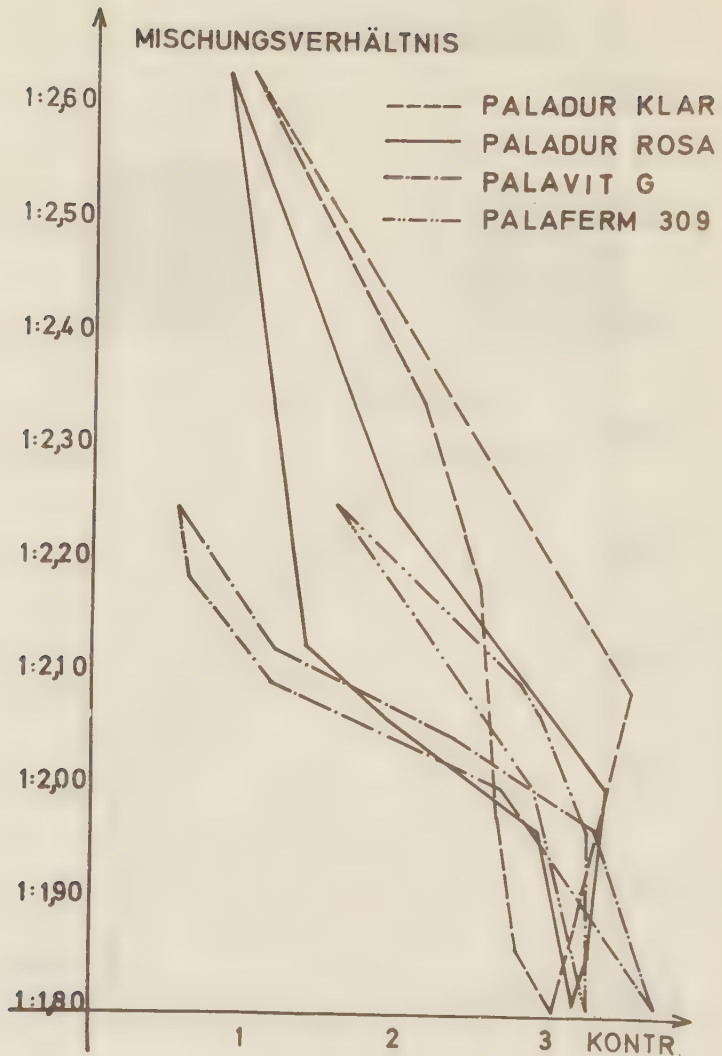


Abb. 24 Gemessener Kontraktionswert auf der Kapillare pro 1 gr.
in cm in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei
PALADUR KLAR/ROSA, PALAVIT G und PALAFERM 309.

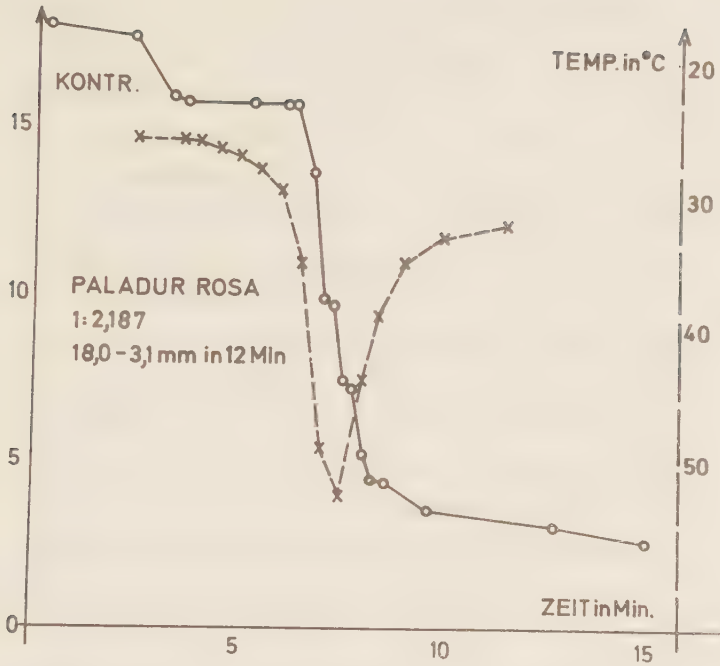


Abb. 25 Auswertung einer fotografischen Dokumentation: Kontraktion (Stand der Flüssigkeit in der Kapillare in cm) und Temperatur (in °C) in Abhängigkeit von der Zeit.

c. Mögliche Fehlerquellen:

1. Die Einwirkung des Wassers auf den Kunststoff, die sich in einer Quellung manifestieren könnte. Sie war durch die Untersuchungen von RICHTER (1) auszuschließen, da festgestellt worden ist, daß frühestens nach einer halben Stunde Lagerung in Wasser eine Quellung des Kunststoffes nachweisbar wird. Außerdem empfiehlt die Firma KULZER geradezu ein Einlegen der Masse in kaltes Wasser während der Polymerisation. Das soll sich vorteilhaft auf die Homogenität des Kunststoffes auswirken (Verarbeitungsanleitung für PALADUR) (15).
2. Weil das Wasser zur Sichtbarmachung mit Eosin gefärbt war, mußte nachgeprüft werden, ob die Färbung einen Einfluß auf den Kunststoff hat. Um das zu prüfen wurden die Versuchskörper von PALADUR KLAR sofort nach Beendigung des Versuches abgewaschen und getrocknet. Es war keinerlei Einfluß von roten Farbpartikelchen, die in dem durchsichtigen Kunststoff makroskopisch aufgefallen wären, festzustellen.
3. Das System wurde durch Leerversuche immer wieder auf mögliche apparatebedingte Fehler (z.B. Undichtigkeit) überprüft. Es ergab sich, daß über Stunden hinweg ein konstanter Wert aufrecht erhalten blieb.
4. Schwierigkeiten ergaben sich beim Ablesen der Anfangswerte. Dick angerührte Kunststoffe ließen sich zu

Versuchsbeginn für eine längere Zeit auf einen konstanten Wert einstellen. Bei dünn angerührten Kunststoffen sank nach Einstellung des Anfangswertes die Wassersäule sofort und langsam, aber permanent. Es muß also angenommen werden, daß der Kunststoff schon Schrumpfungerscheinungen zeigt, bevor überhaupt die Möglichkeit bestand, dies zu registrieren.

5. Es konnte kein einheitlicher Termin für die Ablesung des Endwertes gefunden werden, da die Zeit, die für PALADUR KLAR, PALADUR ROSA und PALAVIT G mit 12 Minuten gewählt wurde, für PALAFERM 309 zu kurz war. So wurde die Temperatur zum Maßstab genommen, die von den erstgenannten Kunststoffen nach 12 Minuten erreicht worden war, nämlich 32°C . Abzuwarten, bis die Temperatur auf Zimmertemperatur gesunken wäre, hätte 45 Minuten in Anspruch genommen. Diese Zeit geht weit über die Polymerisationsphase hinaus.

Ein 45 Minutenversuch (PALADUR ROSA, 1 : 2,123) wurde unternommen, um die von LOCKOWANDT und STÜBEN (6) gemessene Kontraktion nach der Polymerisationsphase wenigstens bis zu dem Zeitpunkt zu erfassen, in welchem der Kunststoff in dem Versuchsgerät auf Zimmertemperatur abgekühlt war. Dabei ergab der Endwert des Versuches nach 12 Minuten einen Stand der Wassersäule in der Kapillare von 9,5 cm.

Nach 45 Minuten wurde der Wert 7,0 abgelesen.

Also war in der Zeit von 12 - 45 Minuten nach dem Anrühren eine Mehrschrumpfung von 2,5 cm eingetreten, wogegen während der Polymerisationsphase der Kunststoff um 9,5 cm Wassersäule geschrumpft war.

6. Bei einzelnen Versuchen wurden vorübergehende Expansionen festgestellt (Tabelle 4). Da aber vorher ein konstanter Wert eingestellt werden konnte, zumal es sich immer um dicker angerührte Kunststoffe handelte, wurde nachher nicht die Differenz von größtem Wert während der Expansion und kleinstem Wert nach Beendigung des Versuches als Ergebnis gewertet, sondern die Expansion blieb im Endergebnis unberücksichtigt, weil ein niedrigerer, aber vorher gemessener Wert als Ausgangswert genommen wurde.

d. Untersuchungen mit Quecksilber:

Um den Kunststoff unter Druck untersuchen zu können, wurde statt Wasser Quecksilber genommen. Dazu mußte das Gerät umgebaut werden (Abb. 18b / 26):

Trichter und Schlauch wurden durch einen Glasbehälter (QU) mit Schliffkolben und im Boden angeschmolzenem Hahn ersetzt. Zwischen Glasgefäß und Kapillare (KA) mußte ein Zweivegehahn (ZWH) eingeschoben werden, damit zur Einstellung eines Anfangswertes das sonst dichte System geöffnet werden konnte.

Versuch:

1. Einfüllen von 1 kg Quecksilber in den Quecksilberbehälter.
2. Einbringen des Kunststoffes in das Zentrifugenglas.
3. Schließen des Glases mit dem Gummistopfen. Hier hatte er nur zwei Bohrungen, weil das Thermometer weglassen werden konnte.
4. Öffnen des Hahnes (WH), des Zweivegehahnes (ZWH) für das Quecksilber und des obersten Hahnes.
5. Füllen des Zentrifugenglases und der Kapillare mit Quecksilber.
6. Schließen des obersten Hahnes, Öffnen des Zweivegehahnes für die Luft und Einstellen eines Anfangswertes in der Kapillare durch Öffnen und Schließen des Hahnes (WH).

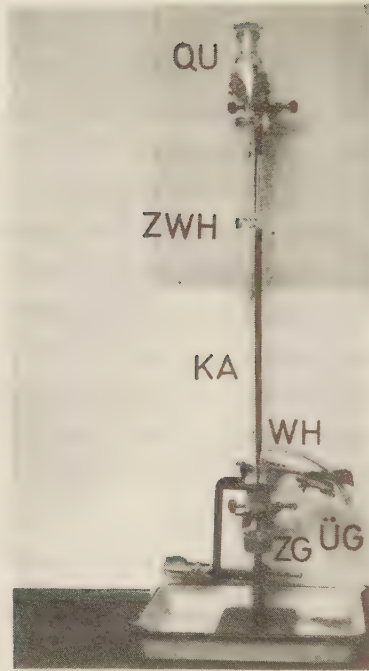


Abb. 26 Die zweite Versuchsanordnung, umgebaut für die Untersuchung mit Quecksilber.

QU= Quecksilbergefaß

ZWH= Zweiwegehahn

KA= Kapillare

WH= Glasrohr mit Hahn

ZG= Zentrifugenglas

ÜG= Überlaufgefäß

Da das Quecksilber mit großem Druck in das Zentrifugenglas hineinschoß, mußte, um sicher zu gehen, daß der Gummistopfen nicht herausgepreßt würde, eine Schraubzwinge an der Bodenwölbung des Zentrifugenglases und an dem Stopfen befestigt werden (Abb. 26).

Alle Untersuchungen sind gescheitert. Das Quecksilber hat durch sein Gewicht den noch weichen Kunststoff gleichmäßig an der Glasinnenwand entlang gedrückt. Damit war die Oberfläche um ein Vielfaches größer geworden.

Alle versuchten Hilfsmittel, um ähnliche Bedingungen zu schaffen wie bei den Versuchen mit Wasser:

1. Abdeckung des Kunststoffes a) mit einer Scheibe aus Pergamentpapier, die so groß war wie die Innenfläche des Zentrifugenglases, b) mit Kofferdam c) mit einem Fingerling aus Gummi,
2. Unterschichtung des vorher ins Zentrifugenglas eingefüllten Quecksilbers durch Injektion des Kunststoffes, brachten keinen Erfolg.

4. Die dritte Versuchsanordnung mit Auftriebsmessungen.

Da das Problem des Dimensionsverhaltens des Kunststoffes unter Druck mit den beiden vorher beschriebenen Versuchsgeräten nicht gelöst werden konnte, wurde eine andere Untersuchungsmethode gewählt. Das Verhalten des Kunststoffes hinsichtlich der Volumenänderungen während der Polymerisationsphase ohne Belastung ist in den voran gegangenen Versuchen geklärt und festgestellt worden. Auf Grund dieser Ergebnisse war ein Kunststoffkörper unter Luftdruck und ein anderer unter erhöhtem Druck zu polymerisieren. Durch den Vergleich der Volumina konnte festgestellt werden, ob der Kunststoff bei einer Polymerisation unter Druck ein anderes Dimensionsverhalten zeigt als bei normalen Druckverhältnissen.

Die Prüfkörper, die unter Belastung untersucht werden sollten, wurden in einem Drucktopf (POLYCLAV, Firma DENTAURUM, Pforzheim) polymerisiert unter einem Druck von 3 kg/cm^2 .

Die normale von der Firma angegebene Belastung von $2,2 \text{ kg/cm}^2$ wurde bewußt überschritten, damit etwa zu erwartende Unterschiede deutlicher würden.

Um eine Änderung des Dimensionsverhaltens festzustellen, wenn der Drucktopf leer oder mit Wasser gefüllt war, wurden sämtliche Versuche zweimal mit jeweils veränderten Bedingungen durchgeführt.

Zur Bestimmung der Volumina erwies sich eine von KAUFMANN (10) beschriebene und von HEINDL (12) für die einarmige Analysenwaage modifizierte Versuchsanordnung, die auf dem "Archimedischen Prinzip"beruht, als geeignet.



Abb. 27 Die Vorrichtung zur Bestimmung der Volumina der Kunststoffkörper nach erfolgter Polymerisation.

Auf dem Teller einer Waage stand auf einer Basisplatte ein Galgen, an dem der Kunststoffkörper aufgehängt war (Abb. 27). So konnte erst das Gewicht und dann durch Eintauchen des Kunststoffkörpers in destilliertes Wasser der Auftrieb, sodann aus der Differenz dieser beiden Werte das Volumen bestimmt werden.

Da es sich hier um ein für jeden Kunststoffkörper einmaliges kurzes Eintauchen handelte, konnte statt Quecksilber, das wegen seiner Indifferenz dem Kunststoff gegenüber sonst gebraucht wird, destilliertes Wasser benutzt werden, welches das spezifische Gewicht 1 hat und daher keine Umrechnung verlangt.

a. Versuch:

Es wurden wieder die gleichen Kunststoffe untersucht:

PALADUR KLAR: Chargenn. Flüssigk.: 869, Pulver: 2438

PALADUR ROSA:	906/896,	2871
---------------	----------	------

PALAVIT G	128,	5610
-----------	------	------

PALAFERM 309	135,	289
--------------	------	-----

Gang der Untersuchungen:

1. Abwiegen von dreimal der gleichen Menge Polymer und Monomer. Bei allen Versuchen wurden bei gleichen Mischungsverhältnissen immer die gleichen, einmal für ein bestimmtes Mischungsverhältnis ausgerechneten Werte

ausgewogen.

2. Anrühren des Kunststoffes unter den bei der ersten Versuchsanordnung beschriebenen Bedingungen. Dabei blieb der Kunststoff im Anrührgefäß, nur wurde der Kunststoff an der Wand des Glases, bedingt durch das Mischen, zusammengekratzt und der am Boden liegenden Masse hinzugefügt.
3. Beginn der Zeitmessung.
4. Polymerisation: a) an der Luft
 - b) im Drucktopf unter 3 kg/cm^2 ohne Wasser
 - c) im Drucktopf unter 3 kg/cm^2 mit Wasser überschichtet.
5. Entfernen der Proben nach vollendeter Polymerisation.

Als Orientierung für die Dauer des Versuches dienten die Versuchsergebnisse des zweiten Untersuchungsgerätes: 12 Minuten für PALADUR KLAR/ROSA und PALAVIT G, 15 Minuten für PALAFERM 309.
6. Bestimmung von Gewicht, Auftrieb und Volumen aller drei Versuchskörper.

b. Ergebnisse:

Aus Tabelle 5 ist zu erkennen, daß die Gewichte bei gleichem Mischungsverhältnis geringfügig schwanken, obwohl immer die gleichen Gewichtsverhältnisse ausgewogen worden sind. Hierfür können folgende Faktoren verantwortlich gemacht werden:

1. Ungenauigkeiten beim Abwiegen.

2. Verlust an Masse:

a) beim Einstreuen : Der monomere Anteil wurde in dem Anrührgefäß ausgewogen, der polymere in einem kleinen Becher. Beim Einstreuen des Polymeren ins Monomere können kleinste Mengen des Pulvers verloren gegangen sein.

b) beim Anrühren: Die Polymerisation fand im Anrührgefäß statt. Beim Anteigen blieb ein Teil des durchmischten Kunststoffes an der Innenwand des Anrührgefäßes hängen. Um diese Fehlerquelle so weit wie möglich auszuschalten, wurde der Kunststoff an der Wand zusammengekratzt und der Hauptmasse hinzugefügt. Da dies unter erheblichem Zeitdruck geschehen musste, ist es ohne weiteres möglich, daß hierauf der Unterschied der Gewichte beruht.

In Tabelle 6 sind die größten Abweichungen vom Mittelwert dreier Prüfkörper von gleichem Mischungsverhältnis eines Kunststoffes eingetragen:

Gewicht I = Körper an Luft polymerisiert
 Volumen I = Körper an Luft polymerisiert
 Gewicht II = Körper im Drucktopf ohne Wasser polymerisiert
 Volumen II = Körper im Drucktopf ohne Wasser polymerisiert
 Gewicht III = Körper im Drucktopf mit Wasser polymerisiert
 Volumen III = Körper im Drucktopf mit Wasser polymerisiert

Mischungs- verhältnis	Gewicht			Volumen			Art Kunststoff
	I	II	III	I	II	III	
1 : 1,890	4,503	4,483	4,467	3,952	3,795	3,790	PALADUR
1 : 1,966	4,123	4,178	4,183	3,515	3,445	3,558	
1 : 2,034	4,262	4,255	4,292	3,684	3,555	3,644	
1 : 2,123	4,760	4,836	4,903	4,172	4,092	4,156	
1 : 2,250	4,643	4,698	4,752	4,065	3,975	4,029	
1 : 1,890	4,475	4,425	4,519	3,811	3,897	3,846	PALA
1 : 1,966	4,178	4,143	4,195	3,587	3,571	3,574	
1 : 2,034	4,218	4,264	4,325	3,650	3,644	3,685	
1 : 2,123	4,886	4,883	4,961	4,238	4,176	4,213	
1 : 2,250	4,766	4,728	4,793	4,321	4,031	4,070	
1 : 1,890	4,448	4,287	4,528	3,781	3,624	3,800	PALAVIT G
1 : 1,966	4,158	4,172	4,233	3,540	3,529	3,591	
1 : 2,034	4,272	4,281	4,353	3,674	3,622	3,683	
1 : 2,123	4,813	4,791	4,905	4,235	4,059	4,152	
1 : 2,250	4,792	4,788	4,811	4,344	4,050	4,081	
1 : 1,890	4,482	4,445	4,535	3,840	3,830	3,835	PALAFERM 300
1 : 1,966	4,161	4,176	4,186	3,545	3,501	3,545	
1 : 2,034	4,292	4,266	4,363	3,645	3,623	3,700	
1 : 2,123	4,897	4,876	4,907	4,202	4,204	4,159	
1 : 2,250	4,739	4,758	4,802	4,146	4,020	4,060	

Tabelle 5

Mischungsverhältnisse	PALADUR ROSA	PALADUR KLAR	PALAVIT G	PALAFERM 309
	Abweich. v. Mittelwe. in 1/100 gr.			
1 : 1,890	19	48	133	48
1 : 1,966	35	29	50	16
1 : 2,034	25	56	51	56
1 : 2,123	73	51	69	17
1 : 2,250	55	34	20	46

Tabelle 6

Der Mittelwert aus allen größten Abweichungen ergibt: 0,0465 gr. Der Mittelwert sämtlicher Gewichte beträgt: 4,512 gr. In Prozenten ausgedrückt entspricht das einer mittleren Abweichung von 1,03 %.

Da die einzelnen Gewichte mit ihren entsprechenden Volumina wegen dieses Fehlers nicht direkt verglichen werden konnten, wurde der Quotient von Gewicht und Volumen (= spez. Gewicht) gewählt (Tabelle 7).

In den Abbildungen 28 - 31 ist das spezifische Gewicht der einzelnen Prüfkörper in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis eingetragen.

Wenn das spezifische Gewicht eines Prüfkörpers, der im Drucktopf polymerisiert, größer wird als das eines an Luft polymerisierten Prüfkörpers, dann sagt das folgendes aus:

Die Schrumpfung der Prüfkörper I (an Luft polymerisiert)

I = Gewicht/Volumen (= spez. Gewicht) der an Luft polymerisierten Körper.

II = Gewicht/Volumen der im Drucktopf ohne Wasser polymerisierten Körper.

III = Gewicht/Volumen der im Drucktopf mit Wasser polymerisierten Körper.

Mischungsverhältnis	I	II	III	Art des Kunststoffes
1 : 1,890	1,139	1,181	1,179	PALADUR ROSA
1 : 1,966	1,173	1,213	1,176	
1 : 2,034	1,157	1,197	1,178	
1 : 2,123	1,141	1,182	1,180	
1 : 2,250	1,142	1,182	1,179	
1 : 1,890	1,174	1,135	1,175	PALADUR KLAR
1 : 1,966	1,165	1,160	1,174	
1 : 2,034	1,156	1,170	1,174	
1 : 2,123	1,153	1,169	1,178	
1 : 2,250	1,103	1,172	1,176	
1 : 1,890	1,176	1,183	1,183	PALAVIT G
1 : 1,966	1,175	1,182	1,179	
1 : 2,034	1,163	1,182	1,182	
1 : 2,123	1,110	1,182	1,181	
1 : 2,250	1,103	1,182	1,181	
1 : 1,890	1,167	1,160	1,183	PALAFERM 309
1 : 1,966	1,174	1,193	1,181	
1 : 2,034	1,178	1,177	1,179	
1 : 2,123	1,165	1,160	1,180	
1 : 2,250	1,143	1,184	1,183	

Tabelle 7

ist in der zweiten Versuchsanordnung aufgezeigt worden. Hat sich das spezifische Gewicht vergrößert, so muß sich bei konstantem Gewicht das Volumen verkleinert haben. Das bedeutet, daß zu der in der Versuchsanordnung 2 gemessenen Schrumpfung bei den Prüfkörpern II (im Drucktopf ohne Wasser polymerisiert) und III (im Drucktopf mit Wasser polymerisiert) noch eine Schrumpfung hinzukommt.

Das spezifische Gewicht der Prüfkörper II ist bis auf folgende Ausnahmen größer geworden (Tab. 7).

PALADUR KLAR: bei einem Mischungsverhältnis von

1 : 1,890

1 : 1,966

PALAFERM 309: bei einem Mischungsverhältnis von

1 : 1,890

1 : 2,034

1 : 2,123

Bei diesen Mischungsverhältnissen war das spezifische Gewicht der Prüfkörper II kleiner als das der Prüfkörper I.

Bei den Prüfkörpern II sind alle spezifischen Gewichte größer als bei I.

Auffallend ist die Konstanz der Werte unabhängig von dem Mischungsverhältnis und der Art des Kunststoffes. Die Schrumpfung der Kunststoffe bei einer Polymerisation

unter Wasser im Drucktopf ist größer als bei einer Polymerisation unter normalen Druckverhältnissen, aber unabhängig vom Mischungsverhältnis.

Um eine ungefähre Vorstellung von der zusätzlichen Schrumpfung zu bekommen, werden von den Prüfkörpern I, den Prüfkörpern II und den Prüfkörpern III das mittlere spezifische Gewicht von allen vier Kunststoffen zusammen errechnet:

Das mittlere spezifische Gewicht der Prüfkörper .

I	=	1,152
II	=	1,177
III	=	1,179

Aus der Formel $\rho = \frac{G}{V}$

ρ = spez. Gewicht

G = Gewicht (wird als konst. vorausgesetzt)

V = Volumen

kann das Volumen bestimmt werden:

$$V = \frac{1}{\rho}$$

Jetzt können die beiden Volumina verglichen werden:

$$\frac{V_I}{V_{II}} = \frac{100}{x} \quad \text{und} \quad \frac{V_I}{V_{III}} = \frac{100}{x}$$

$$V_I = \frac{1}{1,152} ; \quad V_{II} = \frac{1}{1,177} ; \quad V_{III} = \frac{1}{1,179}$$

Die mittlere Mehrschrumpfung von Prüfkörpern im Drucktopf ohne Wasser zu den an der Luft polymerisierten Prüfkörpern

beträgt 2,17 Vol.%.

Die mittlere Mehrschrumpfung von Prüfkörpern im Drucktopf mit Wasser zu den an Luft polymerisierten Prüfkörpern beträgt 2,34 Vol.%.

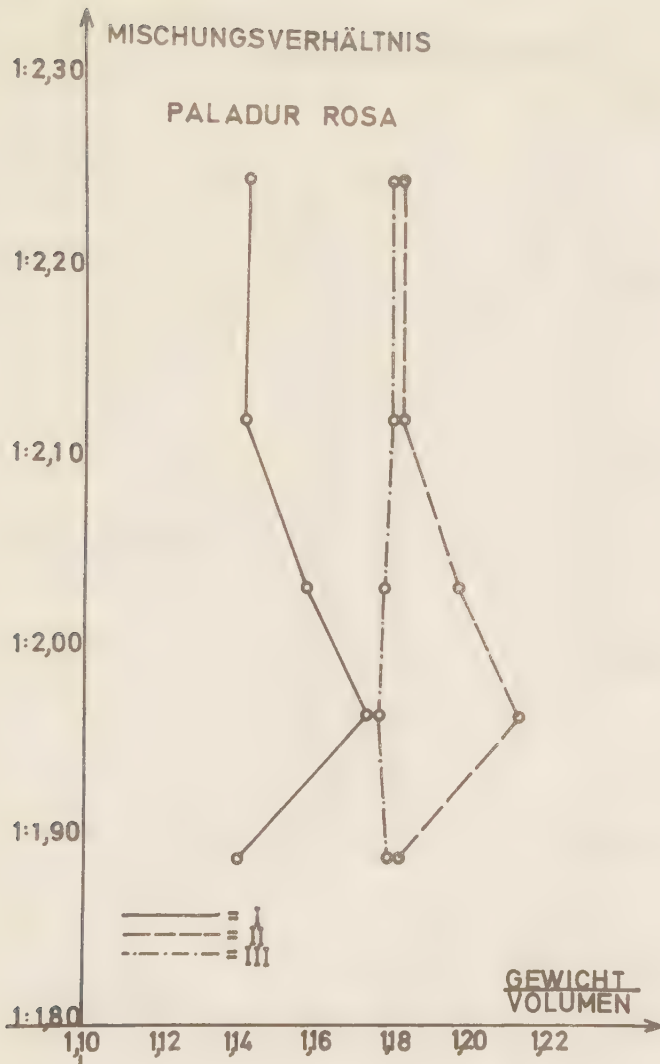


Abb. 28 Das spezifische Gewicht der Prüfkörper I/II/III in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei PALADUR ROSA.

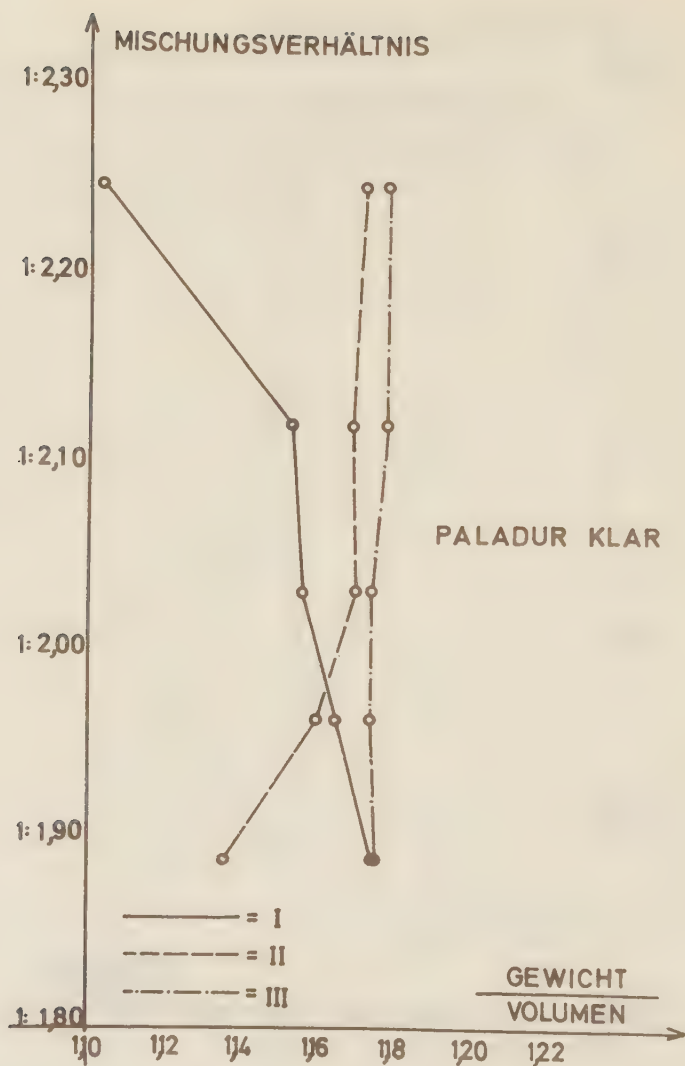


Abb. 29 Das spezifische Gewicht der Prüfkörper I/II/III in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei PALADUR KLAR.

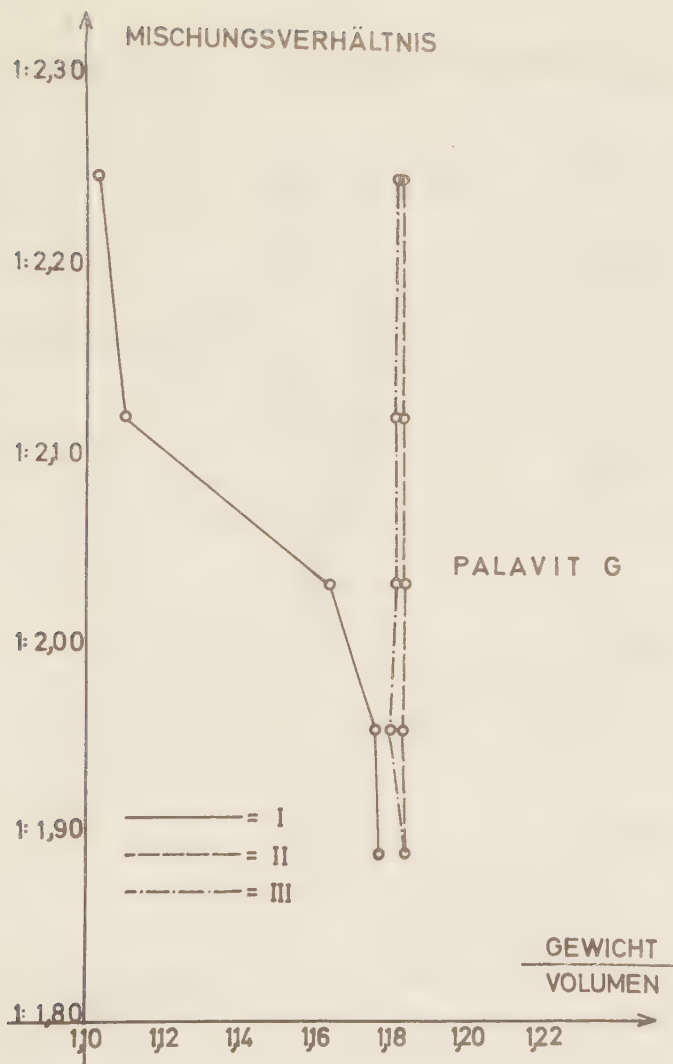


Abb. 30 Das spezifische Gewicht der Prüfkörper I/II/III in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei PALAVIT G.

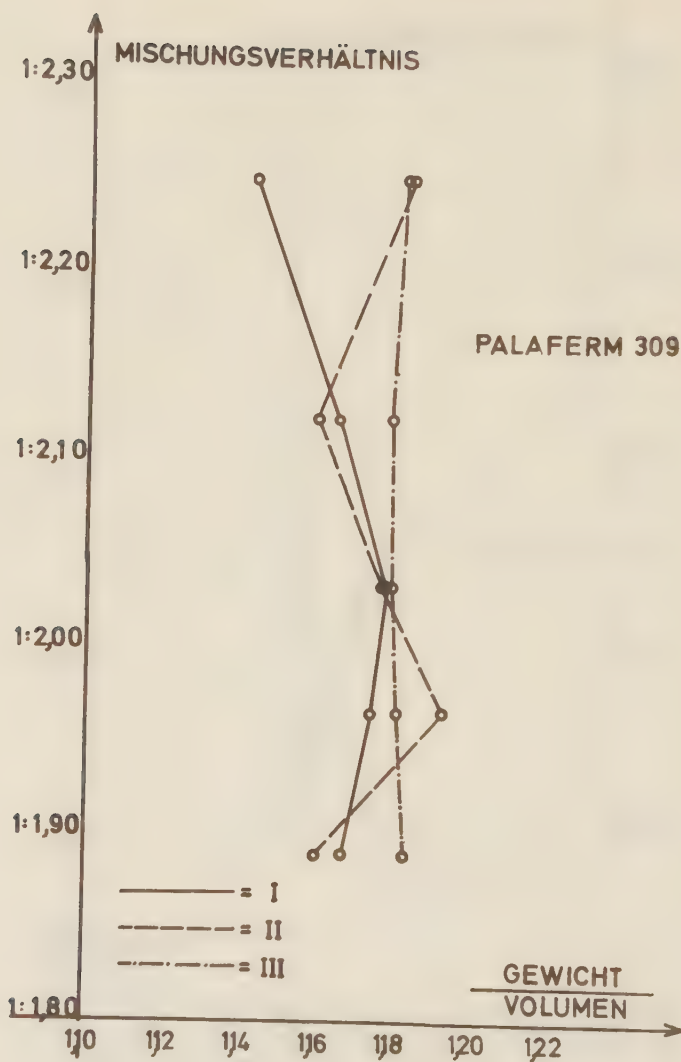


Abb. 31 Das spezifische Gewicht der Prüfkörper I/II/III in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei PALAFERM 309.

C. Zusammenfassung:

Mit einem Verbrauch von 2,5 - 3 kg Kunststoff: PALADUR KLAR, PALADUR ROSA, PALAVIT G und PALAFERM 309 / 105 der Firma KULZER wurden 200 Versuchskörper auf ihr Dimensionsverhalten während der Polymerisationsphase untersucht. Es sollte nachgeprüft werden, ob die in der Literatur beschriebene Schrumpfung tatsächlich existiert, obwohl bei der Verarbeitung der genannten Kunststoffe im prothetischen Anwendungsbereich am Patienten Veränderungen aufgefallen waren, die eine Ausdehnung der Materialien während der Polymerisation vermuten ließen. Dies konnte als Pseudoexpansion geklärt werden.

Die ersten beiden Versuchsanordnungen, bei denen Dimensionsänderungen während der Polymerisationsphase beobachtet und registriert werden konnten, ergaben eindeutig eine Kontraktion:

1. Versuchsanordnung: 0 - 11,1 Vol.%

2. Versuchsanordnung:

PALADUR KLAR 2,0 - 6,6 Vol.% bei Mischungsverhältnissen
von 1 : 1,809 - 1 : 2,630

PALADUR ROSA 1,7 - 6,3 Vol.% bei Mischungsverhältnissen
von 1 : 1,809 - 1 : 2,630

PALAVIT G 1,1 - 6,3 Vol.% bei Mischungsverhältnissen
von 1 : 1,809 - 1 : 2,250

PALAFERM 309 3,1 - 6,2 Vol.% bei Mischungsverhältnissen
von 1 : 1,809 - 1 : 2,250

Der kleinste Kontraktionswert von 1,1 Vol.% wurde bei
PALAVIT G bei dem Mischungsverhältnis 1 : 2,250 gemessen.

Es war nicht der Sinn der ersten Versuchsanordnung, genaue
Angaben über die Schrumpfung zu machen. Es sollte nur
eine Kontraktion nachgewiesen werden, was bei 66 von 73
ausgewerteten Versuchen der Fall war.

Die zweite Versuchsanordnung ergab ausschließlich
Schrumpfungswerte. Sie liegen im gleichen Bereich, wie
die Werte, die andere Autoren angegeben haben. Die Ab-
hängigkeit vom Mischungsverhältnis war bei allen vier
Kunststoffen deutlich zu erkennen: Je größer der
monomere Anteil, desto größer ist die Schrumpfung.

Die dritte Versuchsanordnung verdeutlichte, daß die
Kunststoffe bei einer Polymerisation unter Druck einer
zusätzlichen Schrumpfung unterliegen. Dabei zeigten
die Ergebnisse den Vorteil der Polymerisation unter
Wasser in einem Drucktopf bei 3 kg/cm³ Belastung.

Es ergab sich nämlich eine im Mittel um 2,34 Vol.%
größere Schrumpfung als bei der Polymerisation unter
normalen Luftdruckverhältnissen, die aber unabhängig vom
Mischungsverhältnis war.

Die Untersuchungsergebnisse der Polymerisation im
Drucktopf ohne Wasser lassen die Behauptung zu, daß

die Kunststoffe im Mittel um 2,17 Vol.% mehr geschrumpft sind, als die an der Luft polymerisierten Prüfkörper.

Außer bei PALAVIT G war die Unabhängigkeit der Schrumpfung vom Mischungsverhältnis nicht zu erkennen. Bei diesem Material war sowohl bei den Prüfkörpern II (im Drucktopf ohne Wasser polymerisiert) als auch bei den Prüfkörpern III (im Drucktopf mit Wasser polymerisiert) das spezifische Gewicht bei allen untersuchten Mischungsverhältnissen konstant.

D. Schrifttum:

1. Richter, H.G. Experimentelle Untersuchungen über das Dimensionsverhalten von schnellhärtenden Kunststoffen mit dem Mikrokator.
Med. Diss., Göttingen 1959
2. Falk, K. und Weikart, P. Werkstoffkunde für Zahnärzte.
Carl Hanser Verlag, München 1959
3. Spreter v. Kreudenstein, Th. Indikation und Technik der Füllung mit schnellhärtendem Kunststoff.
Dtsch. zahnärztl. Z. 6: 176-188/237-247 (1951)
4. Schröder, A. und Santorik, St. Neue Untersuchungen über sogenannte selbstpolymerisierende Kunstharze.
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 60: 937-960 (1950)
5. Schoonover, I.C. Bericht Mat.Bur. of Stand. Washington.
Vortrag (Ref. Quintess. zahnärztl. Lit. 1, 6 (1950))
6. Lockowandt, P. und Stüben, J. Experimentelle Untersuchung über die Schrumpfung des schnellhärtenden Kunststoffes.
Dtsch Zahn-, Mund- und Kieferheilk. 16: 449-457 (1952)
7. Hiller, A. Vergleich der chemisch-physikalischen Eigenschaften neuerer selbstpolymerisierender Kunststoffe.
Med. Diss. Bonn 1957

8. Castagnola, L. Selbstpolymerisierende Kunststoffe.
und von Arx, H. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 64:
1103-1133/1245-1273 (1954)
9. Vogel, W. Untersuchungen über die Möglichkeit
der Verwendung schnellhärtender Kunst-
stoffe als Modellmaterial in der zahn-
ärztlichen Gußtechnik.
Med. Diss. Greifswald 1957.
10. Kaufmann, D. Wichtige mechanisch-physikalische Eigen-
schaften des Palavits im Vergleich zu
anderen schnellhärtenden Kunststoffen
und anderen Füllungsmaterialien.
Med. Diss. FU, Berlin 1955.
11. Fischer, C-H, und Struktur und Festigkeit der schnell-
Isenbarth, R. polymerisierenden Kunststoffe.
Dtsche Zahn-, Mund- und Kieferheilk.
17: 112-128 (1952/53)
12. Heindl, M. Zahnfarbene Autoplaste.
Med. Diss. Erlangen 1965.
13. Rehak, R. Über die Handhabung der verschiedenen
schnellhärtenden Akrylate.
Dtsch. zahnärztl. Z. 14: 1084-1091 (1959)
14. Castagnola, L. Autopolymerisierende Kunstharzfüllungen.
Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde in
Vorträgen Heft 10 (Neue zahnärztliche
Kunststoffe)
Carl Hanser Verlag, München (1951)
15. Firma Kulzer Verarbeitungsanleitung für Paladur.

16. Firma Kulzer ,Verarbeitungsanleitung für Palavit G.
17. Firma Kulzer Verarbeitungsanleitung für Palaferm.
Firma Kulzer & Co. GmbH.,
Bad-Homburg v.d.H.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Priv.-Doz. Dr. L. Kobes für die Überlassung des Themas, die hilfreiche Unterstützung bei aufgetretenen Problemen und für die Durchsicht der Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. Dr. H. Paschke danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. Hartl, Direktor der Universitätsapotheke Erlangen, bin ich für eine wertvolle Anregung zu großem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Zwicker, Ordinarius des Instituts für Werkstoffkunde der Technischen Fakultät der Universität Erlangen - Nürnberg, für die Unterstützung bei der Klärung einiger spezieller Fragen.

Für die Anfertigung mehrerer Geräteteile danke ich Herrn Werkmeister Reichelt, Universitäts-Kieferklinik Erlangen.

Der Firma Kulzer darf ich für die großzügige Überlassung der Untersuchungsmaterialien danken.

Lebenslauf:

Als Sohn des Rechtsanwaltes Justizrat Heinz Güntzer und dessen Ehefrau Marie-Antonie, geborene Wobido, wurde ich am 8.12.1942 in Trier geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule war ich Schüler am Max-Planck Gymnasium in Trier. Das Abitur legte ich am 7.3.1962 an dem staatlichen Gymnasium "Regino-Schule" in Prüm ab.

Mit dem Sommersemester 1962 begann ich an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg das Studium der Zahnheilkunde.

Die zahnärztliche Vorprüfung legte ich am 10.11.1964 ab.

Die Bestallung als Zahnarzt erhielt ich am 7.2.1968, nachdem ich die zahnärztliche Staatsprüfung am 29.1.1968 bestanden hatte.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
